

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR  
MÉLANIE GARCEAU**

**PERCARBONATE DE SODIUM DANS LE BLANCHIMENT DES PÂTES  
MÉCANIQUES**

**AOÛT 2001**

2028

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## RÉSUMÉ

Si l'industrie papetière canadienne désire réduire ses coûts de production et demeurer compétitive, elle doit par conséquent améliorer l'efficacité de ses procédés. L'amélioration de son efficacité passe entre autre, par une réduction de la consommation des agents chimiques. L'objectif de notre étude vise à développer un procédé de blanchiment utilisant une consommation moindre de produits chimiques tout en respectant les niveaux de blancheur exigés par le marché.

Il est bien connu que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène dans l'industrie des pâtes et papiers permet d'améliorer la blancheur et certaines propriétés de résistance physique. Les générateurs de peroxyde d'hydrogène fortement utilisés dans le domaine du textile peuvent être une option viable permettant une réduction des coûts de production. Dans cette optique, le percarbonate de sodium (SPC) représente une alternative, il est produit commercialement et il peut être utilisé sans hydroxyde de sodium.

La première partie de notre étude a démontré que la liqueur de blanchiment contenant du percarbonate doit absolument contenir du sulfate de magnésium seul ou avec du silicate de sodium, afin de stabiliser la génération de peroxyde d'hydrogène. Une augmentation de la température, du temps de rétention et de la charge de percarbonate augmente la décomposition du percarbonate.

Les résultats de blanchiment obtenus sur une pâte thermomécanique montrent que l'utilisation du percarbonate comme agent de blanchiment permet d'atteindre les mêmes niveaux de blancheur que le peroxyde. La différence retrouvée entre les deux agents se situe au niveau des dosages des acides carboxyliques. En effet, la concentration retrouvée après un blanchiment avec le percarbonate est moins élevée que lors de l'utilisation du peroxyde. Ces résultats démontrent une cinétique de réaction différente avec le percarbonate.

Nous avons également évaluer l'efficacité du DTPMPA en remplacement du silicate de sodium et du sulfate de magnésium dans la liqueur de blanchiment. Les résultats ont démontré que l'utilisation du DTPMPA dans les mêmes conditions expérimentales permettait d'obtenir un niveau de blancheur similaire.

Le percarbonate de sodium demeure une alternative au blanchiment au peroxyde d'hydrogène, actuellement, les coûts du percarbonate demeurent l'obstacle majeur à son utilisation dans l'industrie papetière.

### **MOTS CLÉS**

Pâte mécanique, blanchiment, oxydant, peroxyde, percarbonate de sodium, SPC, séquestrant, stabilisateur, silicate de sodium.

## REMERCIEMENTS

Par la présente, je désire remercier mon directeur le Dr Claude Daneault ainsi que ma codirectrice Mme Céline Leduc pour l'orientation de mon projet et leurs précieux conseils. Je tiens également à les remercier de la patience dont ils ont fait preuve durant la rédaction de ce mémoire.

Je tiens également à remercier tout le personnel du CRPP pour leur constante collaboration ainsi que le réseau canadien des Centres d'excellence sur les pâtes mécaniques pour avoir contribué financièrement à mon projet.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>ii</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTES DES TABLEAUX.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>ix</b>
<b>CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 2 BLANCHIMENT .....</b>	<b>3</b>
2.1 Blanchiment oxydant.....	3
2.1.1 Chromophores.....	3
2.1.2 Peroxyde d'hydrogène.....	5
2.2 Générateur de peroxyde d'hydrogène.....	7
2.2.1 Perborate de sodium (SPB).....	8
2.2.2 Percarbonate de sodium (SPC).....	9
2.3 Agent séquestrant et stabilisateur de peroxyde.....	10
2.3.1 Silicate de sodium et sulfate de magnésium.....	11
2.3.2 Agent séquestrant DTPMPA.....	11
2.4 Propriétés optiques.....	13
2.5 Propriétés chimiques.....	15
<b>CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES.....</b>	<b>18</b>
3.1 Prétraitement de la pâte.....	18
3.2 Détermination de la pureté.....	18
3.2.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	18
3.2.2 Dosage du percarbonate de sodium (SPC).....	19
3.3 Stabilité de blancheur.....	20
3.4 Blanchiment.....	21

3.4.1 Peroxyde d'hydrogène.....	21
3.4.2 Percarbonate de sodium.....	22
3.4.3 Utilisation du DTPMPA.....	22
3.5 Détermination des propriétés.....	22
3.5.1 Fabrication des feuilles.....	22
3.5.2 Propriétés optiques.....	23
3.5.3 Propriétés mécaniques.....	23
3.5.4 Propriétés chimiques.....	24
3.6 Design statistique.....	24
<b>CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>26</b>
4.1 Stabilité de la liqueur de blanchiment.....	26
4.1.1 Liqueur de blanchiment avec le percarbonate.....	26
4.1.2 Effets des constituants de la liqueur.....	29
4.2 Résultats des blanchiments.....	31
4.2.1 Blanchiment avec le percarbonate de sodium.....	33
4.2.1.1 Effet sur le niveau de blancheur.....	34
4.2.1.2 Effet sur la coordonnée de couleur b*.....	36
4.2.2 Blanchiment avec le percarbonate sans addition de silicate.....	38
4.2.2.1 Effet sur le niveau de blancheur.....	39
4.2.2.2 Effet sur la coordonnée de couleur b*.....	41
4.2.3 Remplacement du silicate de sodium par le DTPMPA.....	43
4.2.3.1 Effet sur le niveau de blancheur.....	43
4.2.3.2 Effet sur la coordonnée de couleur b*.....	45
4.2.4 Blanchiment conventionnel avec le peroxyde d'hydrogène.....	47
4.2.4.1 Effet sur le niveau de blancheur.....	47
4.2.4.2 Effet sur la coordonnée de couleur b*.....	49
4.3 Comparaison des agents de blanchiment (peroxyde vs percarbonate).....	50
4.4 Comparaison des agents stabilisateurs (Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> vs DTPMPA) dans le blanchiment avec le percarbonate.....	52
4.5 Propriétés physiques.....	54

<b>CHAPITRE 5 CONCLUSION.....</b>	<b>57</b>
<b>CHAPITRE 6 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>59</b>



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Conditions de l'étude de stabilité de la liqueur.....	21
Tableau 3.2 : Conditions pour le blanchiment au peroxyde.....	21
Tableau 3.3 : Conditions pour le blanchiment au percarbonate.....	22
Tableau 3.4 : Effets et interactions d'un design Box-Behnken à trois facteurs.....	25
Tableau 4.1 : Valeurs codées et réelles pour les variables indépendantes.....	31
Tableau 4.2 : Valeurs codées pour le design Box-Behnken.....	32
Tableau 4.3 : Effets et interactions – Design Box-Behnken.....	33
Tableau 4.4 : Propriétés optiques pour le design avec le percarbonate conventionnel.....	34
Tableau 4.5 : Propriétés optiques pour le design avec le percarbonate et sans silicate de sodium.....	38
Tableau 4.6 : Propriétés optiques pour le design avec le percarbonate, le sulfate de magnésium et le DTPMPA.....	43
Tableau 4.7 : Propriétés optiques pour le design avec le peroxyde.....	47
Tableau 4.8 : Conditions expérimentales pour les agents oxydants.....	51
Tableau 4.9 : Conditions expérimentales pour la comparaison des agents stabilisateurs du peroxyde.....	53

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 :	Chromophores et leucochromophores de la lignine.....	4
Figure 2.2 :	Représentation d'un complexe métal-cathéchol.....	4
Figure 2.3 :	Relation entre pH initial et blancheur finale.....	5
Figure 2.4 :	Relation entre temps, température et alcali.....	6
Figure 2.5 :	Formule chimique du perborate de sodium.....	8
Figure 2.6 :	Formule chimique du percarbonate de sodium.....	10
Figure 2.7 :	Structure moléculaire du DTPMPA.....	12
Figure 2.8 :	Coordonnées de couleur L* a* b* .....	13
Figure 2.9 :	Radiations émises par la surface du papier.....	14
Figure 2.10 :	Courbe de titration.....	16
Figure 3.1 :	Représentation géométrique d'un design Box-Behnken.....	25
Figure 4.1 :	Stabilité de la liqueur de blanchiment à différentes températures.....	27
Figure 4.2 :	Stabilité de la liqueur de blanchiment à différents temps de rétention...	29
Figure 4.3 :	Stabilité de différentes compositions de liqueurs de blanchiment avec le percarbonate.....	30
Figure 4.4 :	Charte Pareto de la blancheur avec le percarbonate.....	35
Figure 4.5 :	Blancheur – Effets principaux.....	35
Figure 4.6 :	Charte Pareto de la coordonnée b*.....	36
Figure 4.7 :	Coordonnée b* – Effets principaux.....	37
Figure 4.8 :	Charte Pareto de la blancheur avec le percarbonate sans addition de silicate.....	38

Figure 4.9 :	Blancheur – Effets principaux sans silicate.....	40
Figure 4.10 :	Charte Pareto de la coordonnée $b^*$ avec le percarbonate sans addition de silicate.....	41
Figure 4.11 :	Coordonnée $b^*$ – Effets principaux sans addition de silicate.....	42
Figure 4.12 :	Charte Pareto de la blancheur avec le DTPMPA.....	44
Figure 4.13 :	Blancheur – Effets principaux avec le DTPMPA.....	45
Figure 4.14 :	Charte Pareto de la coordonnée $b^*$ avec le DTPMPA.....	45
Figure 4.15 :	Coordonnée $b^*$ – Effets principaux avec le DTPMPA.....	46
Figure 4.16 :	Charte Pareto de la blancheur avec le peroxyde .....	48
Figure 4.17 :	Blancheur – Effets principaux avec le peroxyde .....	48
Figure 4.18 :	Charte Pareto de la coordonnée $b^*$ avec le peroxyde .....	49
Figure 4.19 :	Coordonnée $b^*$ – Effets principaux avec le peroxyde.....	50
Figure 4.20 :	Comparaison des agents oxydants.....	51
Figure 4.21 :	Comparaison des quatre designs statistiques.....	53
Figure 4.22 :	Longueur de rupture.....	54
Figure 4.23 :	Indice d'éclatement.....	55
Figure 4.24 :	Indice de déchirure.....	55

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

Pour réduire ses coûts de production et demeurer compétitive sur les marchés internationaux, l'industrie papetière canadienne se doit d'améliorer l'efficacité de ses procédés notamment dans le domaine du blanchiment. Il faut donc, entre autre, un procédé nécessitant une consommation moindre d'agents chimiques tout en respectant les niveaux de blancheur exigés par le marché.

Dans le but d'améliorer l'efficacité du procédé de blanchiment des pâtes mécaniques, de nouvelles avenues sont explorées, dont la génération *in situ* du peroxyde d'hydrogène. Cette génération de peroxyde pourrait permettre une économie au niveau de la consommation d'agents chimiques ce qui se traduirait par une économie des coûts de production. Dans cette optique, le percarbonate de sodium, en tant que générateur de peroxyde, représente une alternative intéressante qui a été évaluée dans le cadre de ce projet. Cet agent chimique possède des caractéristiques intéressantes qui s'ajoute à sa capacité de générer du peroxyde : il est produit commercialement et il peut être utilisé sans hydroxyde de sodium.

Un problème rencontré lors de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment est sa décomposition. La réaction la plus néfaste étant la décomposition catalytique en présence d'ions métalliques. Pour contrer en partie ce problème, des agents séquestrants et stabilisateurs de peroxyde sont ajoutés à la liqueur de blanchiment, les plus utilisés étant le silicate de sodium et le sulfate de magnésium. Cependant, le silicate produit des dépôts sur les équipements et sur les fibres ce qui cause une augmentation indirecte des coûts. Le second objectif de ce projet a donc été d'évaluer l'efficacité de l'acide diéthylènetriaminepenta(méthylènephosphonique) (DTPMPA) comme agent stabilisateur de peroxyde.

La première partie des expérimentations a donc permis d'évaluer l'efficacité du percarbonate de sodium comme agent de blanchiment sur une pâte thermomécanique commerciale au niveau de la blancheur, des coordonnées de couleur  $L^*$   $a^*$   $b^*$  et des propriétés chimiques (consommation de percarbonate, dosage des acides carboxyliques). L'utilisation d'un design de type Box-Behnken à trois variables indépendante (température, temps de rétention, charge de percarbonate) nous a permis de cibler les intervalles requis d'utilisation de ces différents paramètres afin d'optimiser la réponse au blanchiment.

La seconde partie du projet a permis d'évaluer l'efficacité du DTPMPA aussi bien comme stabilisateur principal (formulation sans silicate et sans  $MgSO_4$ ) et comme complément au sulfate de magnésium. Pour cette partie de l'essai, un design de type Box-Behnken à trois variables indépendantes a également été utilisé.

## CHAPITRE 2

### BLANCHIMENT

#### 2.1 BLANCHIMENT OXYDANT

Les conditions de mise en pâte mécanique sont favorables au développement de groupements chromophores. Ces groupements sont responsables en partie de la perte de blancheur de la pâte. Le blanchiment oxydant permet de modifier ou de détruire certains de ces groupements colorés [1].

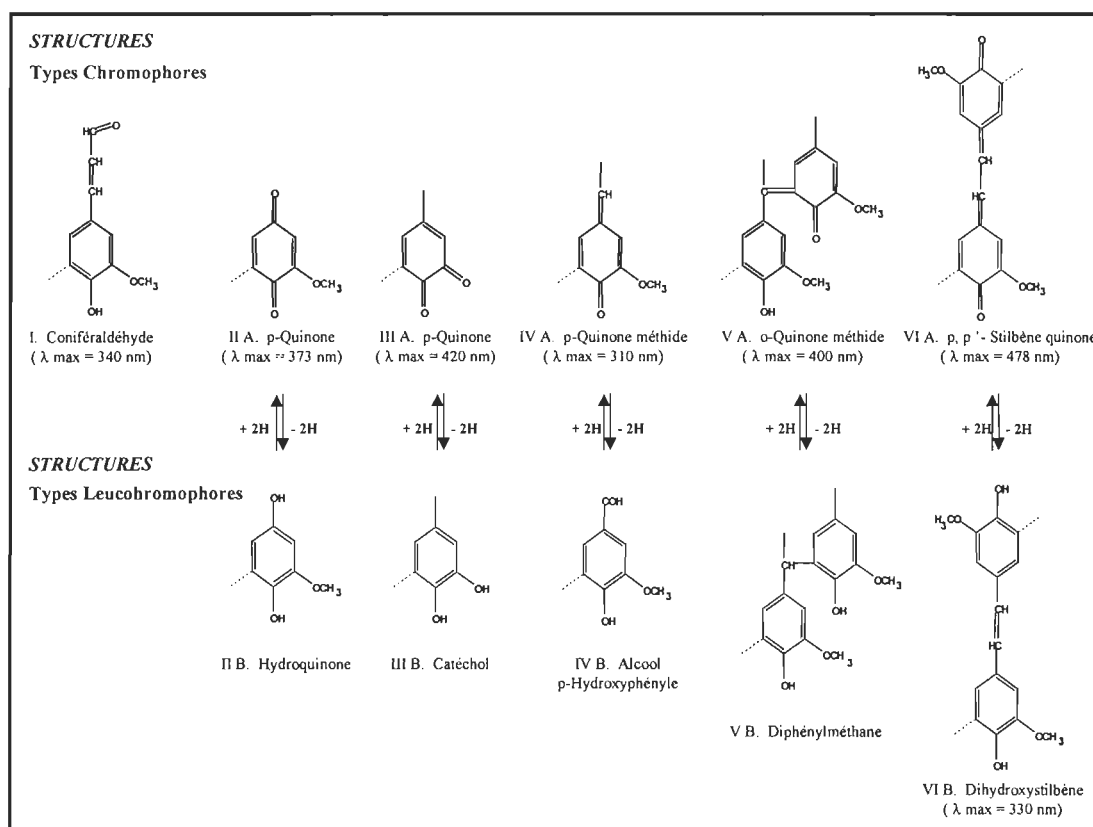
##### 2.1.1 Chromophores

La formation de groupements chromophores lors de la mise en pâte est due à la combinaison d'actions mécaniques, de chaleur, d'addition de produits chimiques et à la présence de métaux de transition. La majeure partie des groupements formés se retrouve sur la lignine [1].

Par définition, un chromophore est une structure chimique qui provoque une coloration suite à l'absorption de lumière. Les unités de base responsables de la coloration sont:

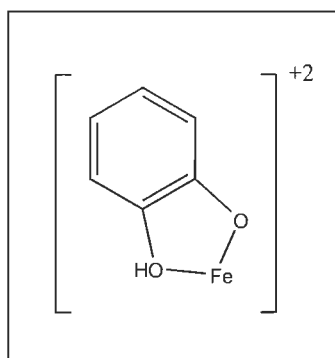
- les doubles liaisons éthyléniques,
- les groupements carbonyles,
- les noyaux phénoliques,
- les quinones.

En général, ces groupements ne sont pas colorés. L'apparition de la couleur est directement liée aux très nombreuses possibilités de conjugaisons qui existent entre les différents groupements chromophores, tel qu'illustrée à la figure 2.1. La lignine possède également des structures leucochromophores. Ces structures sont à la base incolores, mais peuvent être converties en système chromophores suite à des réactions de déshydratation ou de déshydrogénation.



**Figure 2.1 : Chromophores et leucochromophores de la lignine [1].**

Deux autres sources de coloration dans la lignine ont été proposées. La première proviendrait de la formation de complexes métal-cathéchol. Un exemple de complexe métal-cathéchol est montré à la figure 2.2. La dernière source de coloration serait due à la présence des radicaux libres stabilisés.



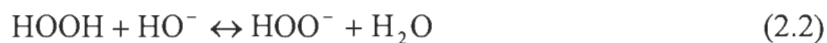
**Figure 2.2 : Représentation d'un complexe métal-cathéchol [1].**

### 2.1.2 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé dans le blanchiment des pâtes à haut rendement pour apporter un gain substantiel de blancheur. La vitesse de blanchiment de la pâte mécanique avec le peroxyde augmente avec le pH [2]. En considérant la réaction d'ionisation du peroxyde d'hydrogène;



on constate qu'une addition d'alcali supprime les ions hydrogène et augmente la concentration en ions perhydroxydes ( $\text{HOO}^-$ ). L'ion perhydroxyle est l'agent actif dans le blanchiment au peroxyde. La réaction complète s'écrit comme suit :



Une concentration optimale d'alcali donnera une efficacité de blanchiment maximum (figure 2.3).

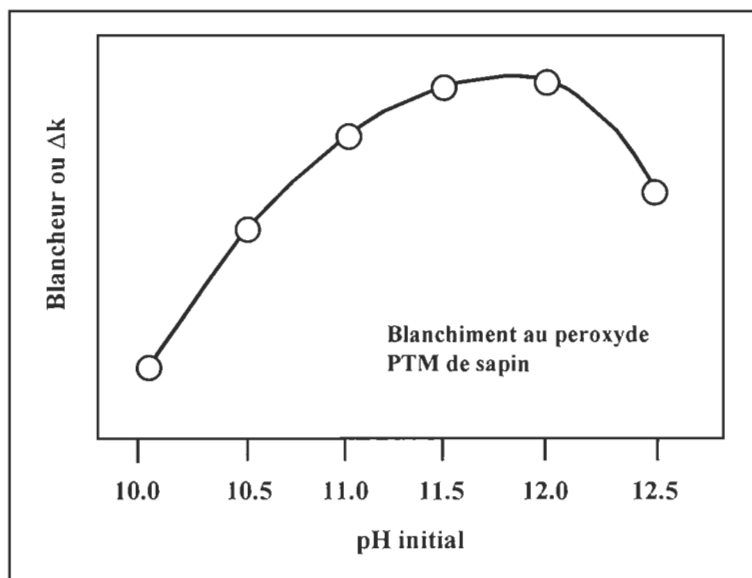
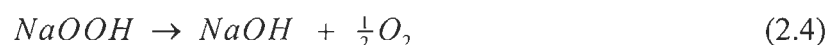
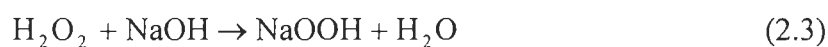


Figure 2.3 : Relation entre le pH initial et la blancheur finale [1].



On peut présumer que l'augmentation de la concentration en ions perhydroxyles sera proportionnelle à l'augmentation de blancheur. Comme le montre la figure 2.3, le maximum de blancheur finale serait atteint à un pH de 12. Pour des valeurs de pH supérieures à 12, la diminution de blancheur fait suite à un noircissement de la pâte dû à trop grande alcalinité [3]. Cette réaction survient lors de la décomposition du peroxyde en présence d'une alcalinité excessive et mène à la formation d'oxygène moléculaire selon les équations suivantes :



L'efficacité du peroxyde sera également affectée par la température. Son influence est similaire à celle du pH dans la dissociation du peroxyde en ions perhydroxyles. Une augmentation de la température favorisera la dissociation jusqu'à un point critique où la réactivité de l'alcali avec la pâte amènera une réaction de noircissement. Donc pour obtenir une blancheur maximale avec un minimum d'additifs chimiques, une optimisation de la température et du pH doit être faite; tel que le décrit la figure 2.4.

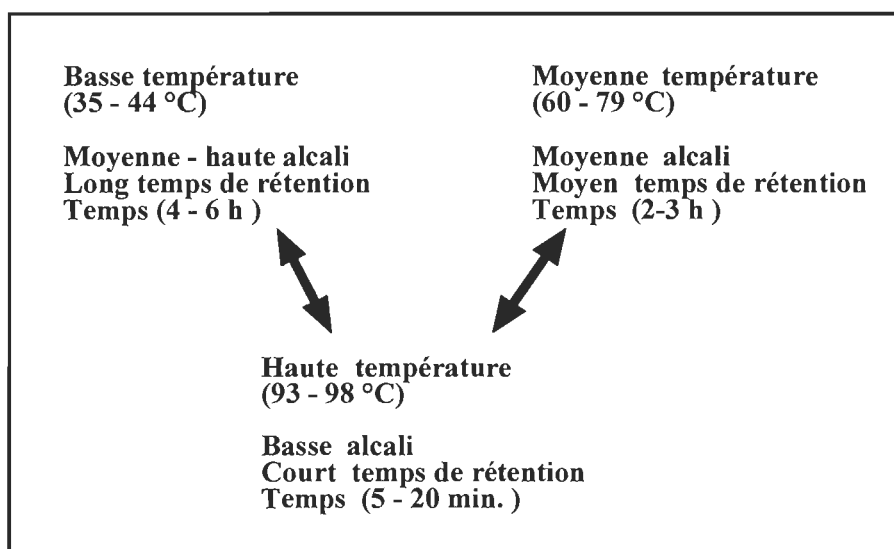
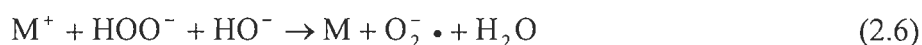
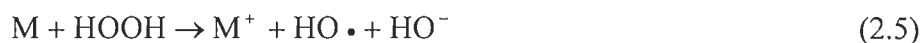


Figure 2.4 : Relation entre temps, température et alcali [2].

La production d'ions perhydroxyles peut être compromise par la décomposition du peroxyde. Cette réaction est catalysée par certains ions métalliques tel que le fer, le cuivre et le manganèse. Les principales réactions de décomposition [1] dues aux métaux de transition peuvent être résumées comme suit :



M symbolise les ions des métaux de transition.

Les pâtes à haut rendement blanchies avec le peroxyde d'hydrogène montrent une diminution de leur couleur avec, cependant, une certaine diminution de l'opacité. Le blanchiment au peroxyde montre également un léger effet sur le bouffant, l'indice d'égouttage et les propriétés de force et permet de produire une pâte plus propre et plus absorbante.

Pour ajuster l'alcalinité lors du blanchiment au peroxyde, l'hydroxyde de sodium et le silicate de sodium sont utilisés. La charge totale d'alcali nécessaire est déterminée en tenant compte de la consistance de la pâte, de la température et du temps de rétention du blanchiment.

## 2.2 GÉNÉRATEURS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Comme le peroxyde d'hydrogène est sous forme liquide, il demeure dangereux de la manipuler sous forte concentration [4]. Pour tenter de remplacer le peroxyde dans le domaine du blanchiment des pâtes, nous avons regardé les agents de blanchiment que le secteur du textile utilisent pour oxyder les salissures colorées, éviter la corrosion des machines à laver etc. Nous avons constaté que l'industrie du textile utilise entre autres des générateurs de peroxyde. Pour l'industrie papetière, ces produits peuvent représenter

donc un avantage puisqu'ils ont la capacité de libérer la même espèce oxydante que le peroxyde d'hydrogène soit l'ion perhydroxyle.

Les composés dont nous avons retenus d'éliminer les salissures oxydables et notamment les tâches sont le perborate de sodium (SPB) et le percarbonate de sodium (SPC).

Le percarbonate et le perborate de sodium sont vendus sous forme de micro-granules facilement manipulables et stables à la température de la pièce. Leurs températures de décomposition sont au-dessus de 100°C.

### 2.2.1 Perborate de sodium (SPB)

Depuis 1907, le perborate de sodium est utilisé comme agent de blanchiment et agent antiseptique dans les poudres à lessive [5]. Le perborate est capable de manifester une action certaine à des températures de l'ordre de 50-55 °C, il n'en est plus de même si la température tombe en dessous de ces valeurs. On a longtemps discuté le point de savoir si le perborate de sodium répondait à la stoechiométrie  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  était un vrai percomposé ou un perhydrate  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Les déterminations structurales montrent que le perborate de sodium est un persel dont la structure est  $\text{Na}_2(\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (figure 2.5 ).

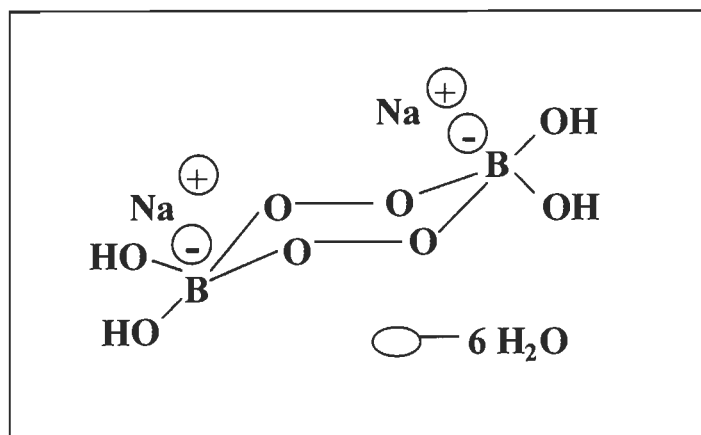


Figure 2.5 : Formule chimique du perborate de sodium [3].

Le perborate se décompose rapidement en solution aqueuse pour libérer du peroxyde d'hydrogène [4] qui est le véritable agent de blanchiment:



Le perborate est actif à des températures supérieures à 80°C. Le pH d'une solution aqueuse de SPB à 1% est de 10,1.

### 2.2.2 Percarbonate de sodium (SPC)

Le perborate de sodium est fortement utilisé dans les lessives en Europe, ce qui engendre une charge excessive de composés borés dans les effluents et surtout à la surface de l'eau. La présence de forte quantité de bore dans l'environnement a été déterminée comme nocif à la vie végétale [6]. Selon cette étude [6], le percarbonate de sodium peut être une alternative valable au remplacement du perborate dans les lessives, il est également un générateur de peroxyde. Il est non seulement utilisé dans les lessives mais également pour nettoyer et blanchir les surfaces de bois. Il est considéré comme sans danger pour l'environnement puisqu'il libère de l'oxygène, de l'eau et du carbonate de sodium dans l'eau de lavage. Une utilisation constante dans le lavage de tissus de coton n'occasionne pas de jaunissement du tissu ou de perte de propriétés physiques du tissu comme dans l'utilisation d'agents chlorés.

Le percarbonate de sodium est un véritable perhydrate  $2 Na_2CO_3, 3H_2O_2$  (figure 2.6) obtenu à partir de solutions de carbonate de sodium et d'eau oxygénée soit par atomisation en lit fluidisé, soit par précipitation par refroidissement après concentration sous vide. Le percarbonate contient plus d'oxygène que le perborate, l'oxygène actif est supérieur à 13%.

Les solutions de percarbonate couramment utilisées dans le domaine de la lessive comprennent du percarbonate de sodium (25%), de la soude (50%), un surfactant non ionique (3%) et du sulfate de sodium (22%).

Le peroxyde d'hydrogène présent dans le percarbonate de sodium est spontanément libéré dans l'eau, sa solubilité dans l'eau est approximativement de 140 g/L. Le pH d'une solution aqueuse de percarbonate à 1% est de 10,5 [4]. À ce pH, le peroxyde libéré par le percarbonate produit à son tour les ions perhydroxyles nécessaires pour le blanchiment de la pâte.

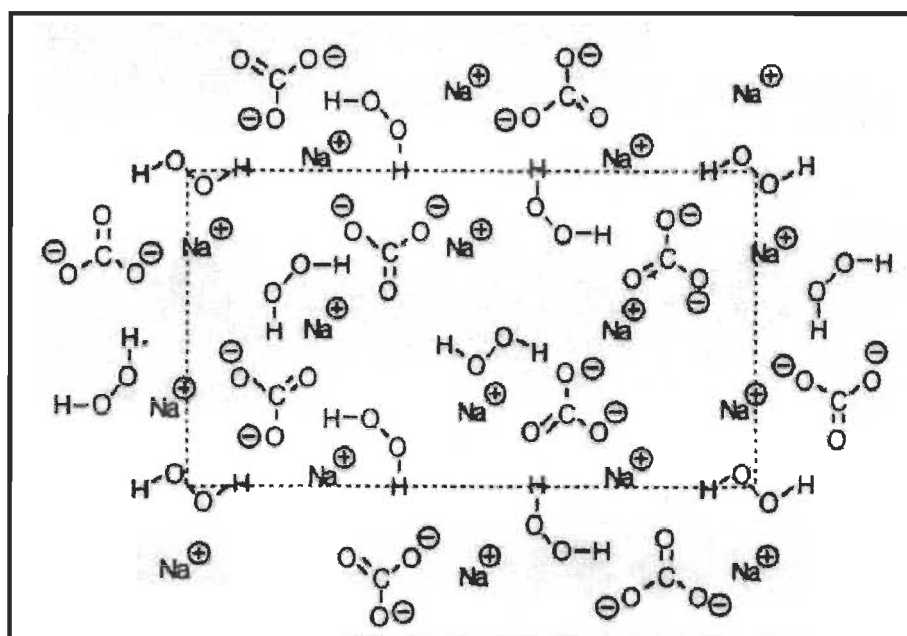


Figure 2.6 : Formule chimique du percarbonate de sodium [4].

### 2.3 AGENT SÉQUESTRANT ET STABILISEUR DE PEROXYDE

Le peroxyde d'hydrogène est une espèce instable en solution aqueuse. Cette instabilité du peroxyde dans la liqueur de blanchiment compromet le maintien de la concentration optimale d'ions perhydroxyles. Cette instabilité se répercute sur la décomposition du peroxyde qui est entre autre catalysée par la présence de certains ions métalliques tel le fer, le cuivre et le manganèse.

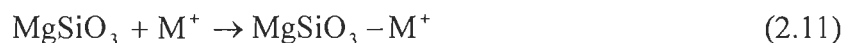
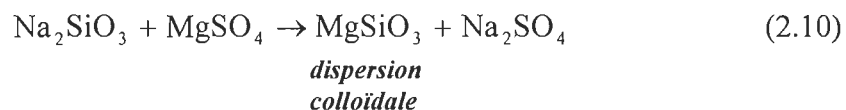
Pour inhiber les réactions de décomposition dues aux métaux de transition, l'utilisation d'agents séquestrants et stabilisateurs de peroxyde s'avère essentielle.

### 2.3.1 Silicate de sodium et le sulfate de magnésium

Les agents séquestrant et stabilisateur de peroxyde les plus utilisés dans la liqueur de blanchiment des pâtes mécaniques sont le silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et le sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) [7].

Les mécanismes de stabilisation du peroxyde à l'aide du silicate de sodium et du sulfate de magnésium ne sont pas connus exactement. Cependant, il a été proposé que le silicate stabilise le peroxyde en réagissant avec celui-ci pour former des peroxysilicates stable ou en arrêtant les réactions de décomposition en chaîne des radicaux libres [8]. L'ajout de sulfate de magnésium au silicate permet d'augmenter l'efficacité de la stabilisation du peroxyde. Le mécanisme suggéré est la formation d'une suspension colloïdale stable de silicate de magnésium ( $\text{MgSiO}_3$ ) qui désactiverait les métaux de transition responsable de la décomposition du peroxyde. Le silicate de magnésium se montre très efficace pour la réduction de l'activité catalytique du fer et du manganèse, mais il l'est beaucoup moins au niveau de l'activité du cuivre.

Les équations 2.10 et 2.11 montrent le mécanisme de stabilisation du peroxyde avec la dispersion colloïdale de silicate de magnésium :



où M symbolise les métaux de transition responsable de la décomposition du peroxyde.

### 2.3.2 Agent séquestrant DTPMPA

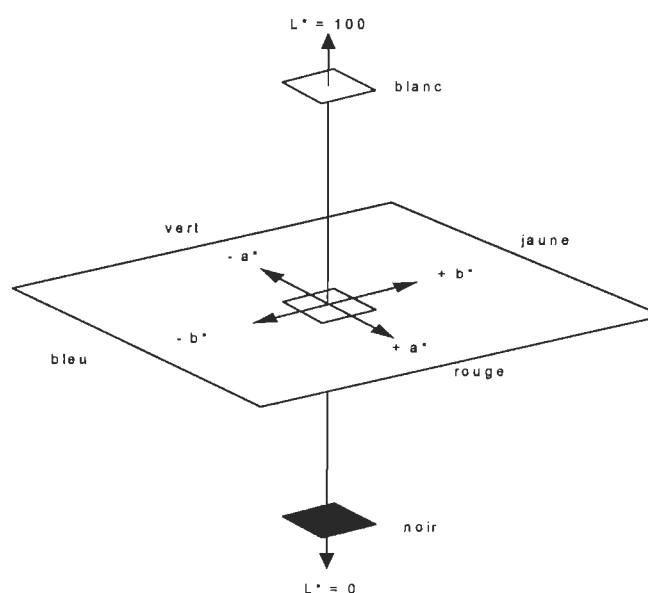
La stabilisation du peroxyde d'hydrogène à l'aide de la combinaison du silicate de sodium et de sulfate de magnésium est efficace, mais possède tout de même certains désavantages soit des problèmes de déposition sur les équipements et les fibres [9-10].



## 2.4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Lors de ce projet, certaines propriétés optiques ont été mesurées pour évaluer l'efficacité des différents agents de blanchiment.

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures est le Technibrite modèle TB-1C qui utilise comme référence le système CIE  $L^* a^* b^*$ . Ce système est tridimensionnel et permet de quantifier la couleur du papier (fig. 2.8).



**Figure 2.8 : Coordonnées de couleur  $L^* a^* b^*$ .**

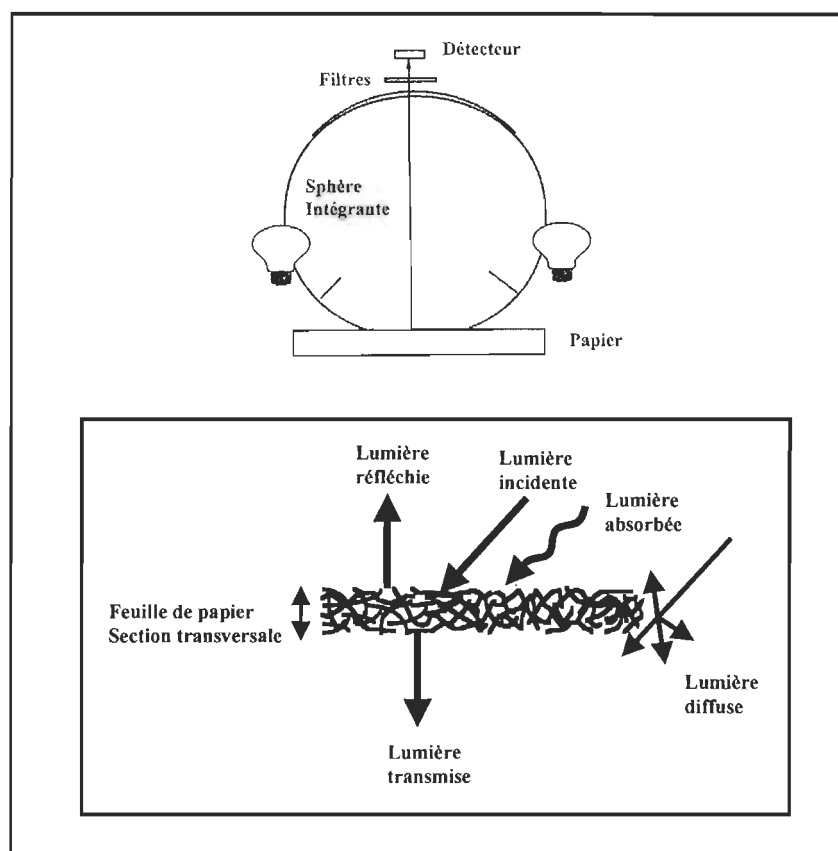
L'axe vertical  $L^*$  représente la luminosité et permet de quantifier la variation du noir ( $L^* = 0$ ) au blanc ( $L^* = 100$ ). L'axe horizontal  $a^*$  représente le déplacement du vert au rouge et l'axe horizontal  $b^*$  représente le déplacement du bleu au jaune. Une surface de papier illuminée par une source lumineuse émet différentes radiations. Ces radiations sont aux nombres de trois et se définissent comme suit :

1. La réflectance étant le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie sur l'intensité de la lumière incidente.



2. L'absorbance étant le rapport de la lumière absorbée et de l'intensité de la lumière incidente.
3. La transmittance étant le rapport de l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente.

La figure 2.9 représente ces radiations.



**FIGURE 2.9 Radiations émises par la surface du papier.**

La blancheur et les coordonnées de couleur  $L^*$   $a^*$   $b^*$  sont déterminées à partir de mesure de réflectance à des longueurs d'onde appropriées. La blancheur est le facteur de réflectance diffuse à une longueur d'onde de 457 nm. La détermination des coordonnées de couleur provient de la réflectance des filtres suivants :

1. Filtre rouge (#9) à 595 nm.
2. Filtre vert (#10) à 557 nm.
3. Filtre bleu (#11) à 445 nm.

À partir des valeurs de réflectance obtenus de ces filtres, les tristimulus X, Y et Z peuvent être calculé à partir des équations suivantes :

$$X = (0.782 R_{F9} + 0.198 R_{F11}) \quad (2.12)$$

$$Y = R_{F10} \quad (2.13)$$

$$Z = 1.181 R_{F11} \quad (2.14)$$

où  $R_F$  représente la réflectance du filtre spécifié (filtre #9, 10 et 11).

En utilisant ces tristimulus, les coordonnées de couleur  $L^*$   $a^*$   $b^*$  peuvent être évaluées selon les formules suivantes :

$$\text{Luminosité} \quad L^* = 116 (Y/100)^{1/3} - 16 \quad (2.15)$$

$$\text{Teinte vert-rouge} \quad a^* = 500 [(X/98.04)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}] \quad (2.16)$$

$$\text{Teinte bleu-jaune} \quad b^* = 200 [(Y/100)^{1/3} - (Z/118.1)^{1/3}] \quad (2.17)$$

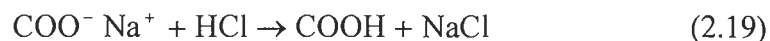
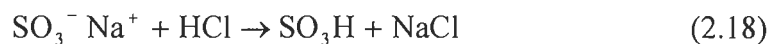
Outre la blancheur et les coordonnées de couleur, l'opacité du papier a également été quantifiée pour ce projet. L'opacité est le rapport de contraste du facteur de réflectance lumineuse d'une feuille unique sur fond noir non réfléchissant au facteur de réflectance lumineuse du même papier sur fond blanc.

## 2.5 PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

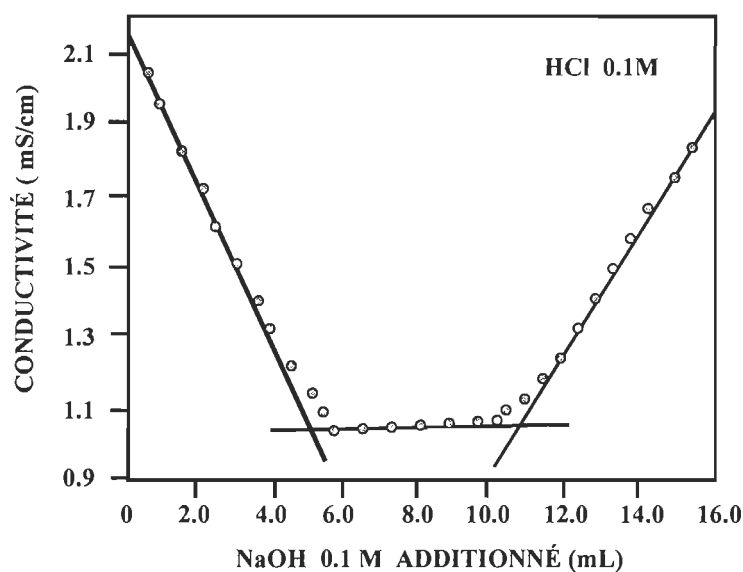
Dans le but d'évaluer l'efficacité des divers agents de blanchiment utilisés lors des expérimentations, le dosage des acides carboxyliques a été utilisées. Lors de la séquence de blanchiment, l'utilisation d'un agent oxydant tel le peroxyde d'hydrogène permet d'oxyder certains groupements carbonyles et quinones de la lignine en acides carboxyliques. Il est donc possible, en dosant la quantité d'acides carboxyliques présents avant et après le blanchiment, d'évaluer les effets obtenus. La quantité d'acides carboxyliques retrouvée sur la pâte est obtenue à l'aide d'une titration conductimétrique en présence d'un sel neutre. L'absence de ce sel peut amener une distribution inégale

des ions mobiles entre l'intérieur de la paroi des fibres et la solution externe provoquant ainsi des fluctuations de potentiel [11].

Avant de procéder à la titration, la pâte est trempée dans de l'acide chlorhydrique pour enlever les minéraux pouvant se trouver (par adsorption) sur la cellulose et pour acidifier les groupements sulfoniques et carboxyliques :



Par la suite, la pâte est lavée pour évacuer les minéraux ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , ...) extraits lors du traitement avec l'acide chlorhydrique. La pâte peut maintenant être utilisée pour la titration. La figure 2.10 montre une courbe de titration typique d'une pâte à haut rendement.



**Figure 2.10 : Courbe de titration typique d'une pâte à haut rendement [11].**

La courbe de titration présente trois parties distinctes soit :

1. Neutralisation avec l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) des ions hydrogène dissociés de l'acide le plus fort soit le  $\text{SO}_3\text{H}$ .

2. Après le premier point d'équivalence, l'acide le plus faible ( $\text{COOH}$ ) se dissocie et est neutralisé par le  $\text{NaOH}$ .
3. Après le second point d'équivalence, la conductivité augmente proportionnellement à l'excès de  $\text{NaOH}$  ajouté.

Les deux points d'équivalence sont localisés par extrapolation par une régression linéaire.

## CHAPITRE 3

### MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES

#### 3.1 PRÉTRATEMENT DE LA PÂTE

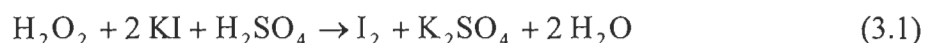
La pâte utilisée lors des essais est une pâte thermomécanique (TMP) composée d'environ 75% sapin et 25% épinette. Elle provient de l'usine de papier journal Kruger de Trois-Rivières.

La présence de métaux de transition est un des catalyseurs de la décomposition du peroxyde. Cette dégradation du peroxyde réduit l'efficacité du blanchiment. Pour atténuer le problème de la décomposition du peroxyde, l'enlèvement des métaux par un prétraitement de la pâte s'avère nécessaire. Le prétraitement s'effectue avec un agent séquestrant qui forme des complexes organométalliques solubles avec les métaux présents dans la pâte. L'agent séquestrant utilisé est le DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique). Le prétraitement de la pâte se fait à une consistance de 3 % dans de l'eau déminéralisée avec une charge de DTPA de 0,2 % sur une base de pâte sèche et à une température de 60 °C pour un temps de rétention de 15 minutes durant lequel la suspension fibreuse est mélangée deux fois. La pâte est ensuite filtrée et pressée jusqu'à une consistance d'environ 40 %.

#### 3.2 DÉTERMINATION DE LA PURETÉ

##### 3.2.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration de la solution commerciale de peroxyde d'hydrogène est déterminée à l'aide d'un dosage iodométrique selon la réaction suivante :



L'iode moléculaire ( $\text{I}_2$ ) formé est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N.

Le blanchiment au peroxyde d'hydrogène se fait à partir d'une solution commerciale d'environ 40 %. Cette solution est tout d'abord diluée par un facteur de 100. De cette solution, un aliquot de 10,00 mL est pipeté dans un erlenmeyer contenant 100 mL d'eau. Un volume de 5 mL d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 4 N est ajouté dans l'erlenmeyer ainsi que 5 mL d'iodure de potassium (KI) et 2 mL de molybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ .

Cette solution est titrée avec du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1N jusqu'à ce que la couleur passe de l'orangé au jaune. A ce point, environ 1 mL d'amidon est ajouté et la solution est titrée jusqu'à la disparition complète de la couleur bleue. La concentration (X) du peroxyde est calculée comme suit :

$$X = \frac{V_{TH} * N_{TH}}{V_{AL}} * dilution * 17 * 0,1 \quad (3.2)$$

où  $V_{TH}$  : Volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilisé pour le dosage,  
 $N_{TH}$  : Normalité du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilisé pour le dosage,  
 $V_{AL}$  : Volume de l'échantillon de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 17 : Poids équivalent de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 0,1 : Facteur de conversion.

### 3.2.2 Dosage du percarbonate de sodium (SPC)

La pureté du percarbonate de sodium est déterminée par dosage avec le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ). Un échantillon d'environ 0,25 g est pesé et mis en solution dans 80 mL d'eau déminéralisée à laquelle il faut ajouter 20 mL d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 N. Il faut complètement dissoudre le solide avant de procéder à la titration. Après la dissolution complète du percarbonate, la solution est dosée avec une solution de  $\text{KMnO}_4$  à 1 N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose.

Le percarbonate de sodium en solution aqueuse libère spontanément du peroxyde d'hydrogène [7], et c'est cette molécule qui est dosée selon la réaction suivante :



La pureté du SPC est calculée comme suit :

$$SPC(\%) = \frac{V_{\text{KMnO}_4} * N_{\text{KMnO}_4}}{P_{\text{SPC}}} * \frac{314}{6} * 0,1 \quad (3.4)$$

où  $V_{\text{KMnO}_4}$  : Volume de  $\text{KMnO}_4$  utilisé pour le dosage,

$N_{\text{TH}}$  : Normalité du  $\text{KMnO}_4$  utilisé pour le dosage,

$P_{\text{SPC}}$  : Poids de SPC dosé,

$314/6$  : Poids équivalent de SPC,

$0,1$  : Facteur de conversion.

### 3.3 STABILITÉ DE LA LIQUEUR

La stabilité de la liqueur a été évaluée dans le but d'étudier le comportement du SPC dans la liqueur de blanchiment sous différentes conditions. Les expérimentations ont été réalisées dans des bouteilles en verre ambré immergées dans un bain thermostaté. Les liqueurs ont été préparées en émettant les hypothèses suivantes :

1. la consistance du blanchiment est de 12 %,
2. la pâte à une siccité de 40 %,
3. le blanchiment est appliqué sur 30 g de pâte sèche.

Ces hypothèses ont été avancées pour permettre le calcul des quantités ajoutées des différents réactifs. L'étude de la stabilité s'est portée sur l'effet de la température, du temps de rétention, du dosage de SPC, de la présence d'agents stabilisateur de peroxyde et de l'ajustement de pH. Le tableau suivant résume les conditions des différents effets étudiés :

**Tableau 3.1 : Conditions de l'étude sur la stabilité de la liqueur.**

Température	50 à 90 °C
Temps de rétention	15 à 90 minutes
Dosage de SPC	1 à 5% en équivalent H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Stabilisateurs de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , MgSO <sub>4</sub>
pH initial	10,9 à 11,1

### 3.4 BLANCHIMENT

#### 3.4.1 Peroxyde d'hydrogène

La liqueur de blanchiment est préparée avec les charges de produits chimiques suivantes :

**Tableau 3.2 : Conditions pour le blanchiment au peroxyde.**

silicate de sodium	3 %
sulfate de magnésium	0,05 %
RTA	1,66 – 2,33 et 3,66
peroxyde d'hydrogène	1, 3 et 5 %

La consistance de tous les blanchiments était de 12 % pour des temps de rétention de 30, 60 et 90 minutes et des températures de 50, 70 et 90 °C.

Lorsque la liqueur est prête, elle est ajoutée à la pâte dans un sac de polyéthylène. Le mélange est trituré pendant 2 minutes, après quoi le pH initial est mesuré. Le sac est scellé après en avoir extrait l'air, puis il est immergé dans un bain thermostaté. À la fin du temps de rétention, la pâte est pressée pour en extraire un aliquot de la liqueur résiduelle, laquelle servira à mesurer le pH final et doser le peroxyde résiduel. La pâte est diluée à une consistance de 1 % avec de l'eau déminéralisée. Cette suspension fibreuse est ensuite neutralisée à un pH de 5,5 avec une solution de métabisulfite de sodium à 20 %. Lorsque la pâte est neutralisée, elle est filtrée.



### 3.4.2 Percarbonate de sodium

Le blanchiment au percarbonate de sodium diffère peu de celui au peroxyde. La seule différence se situe au niveau de la composition de la liqueur de blanchiment. La liqueur se compose de :

**Tableau 3.3 : Conditions pour le blanchiment au percarbonate**

silicate de sodium	3 %
sulfate de magnésium	0,05 %
percarbonate de sodium	3,08 – 9,24 et 15,39 %

Le reste du blanchiment est identique en tous points à la méthodologie du blanchiment au peroxyde.

### 3.4.3 Utilisation du DTPMPA

Le DTPMPA a été utilisé en remplacement du silicate de sodium et du sulfate de magnésium pour stabiliser le peroxyde d'hydrogène pendant le blanchiment. La méthodologie de blanchiment avec le DTPMPA est identique au blanchiment avec le SPC, excepté que le silicate de sodium et le sulfate de magnésium sont remplacé par 0,15 % de DTPMPA.

## 3.5 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS

### 3.5.1 Fabrication des feuilles

Pour permettre une analyse des propriétés optiques et mécaniques du papier, il est nécessaire de procéder à la formation de feuille. Deux types de feuilles sont nécessaires pour les divers tests effectués.

Tout d'abord, des feuilles de 4g sont préparées selon la méthode standard de l'Association Canadienne des Pâtes et Papiers (ACPP) sous le code C.5. Ces feuilles

sont utilisées pour certains tests optiques tel que la mesure de la blancheur et la détermination des coordonnées de couleur  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

Des feuilles dont le grammage est de  $60 \text{ g/m}^2$  sont également produites selon la méthode standard de l'ACPP sous le code C.4. Ces feuilles sont quant à elle utilisées pour d'autres tests optiques tel que l'opacité, le coefficient de diffusion et le coefficient d'absorption. Elles servent également à la mesure des propriétés mécaniques suivantes : l'épaisseur, l'indice d'éclatement, l'indice de déchirure, l'allongement et la rupture.

### **3.5.2 Propriétés optiques**

Après avoir préparé les feuilles selon la norme standard CPPA C.5, le degré de blancheur est déterminé selon la norme CPPA E.1 et les coordonnées de couleur  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  selon la norme CPPA E.5P.

Les feuilles qui ont été préparées selon la norme CPPA C.4 sont utilisées pour la mesure de l'opacité selon la norme CPPA E.2.

Toutes les propriétés optiques ont été mesurées avec un appareil Technibrite modèle TB-1C.

### **3.5.3 Propriétés mécaniques**

Les feuilles qui ont été préparées selon la norme CPPA C.4 sont utilisées pour déterminer le grammage du papier selon la norme D.3 et l'épaisseur de celui-ci selon la norme D.4 de l'ACPP. Ces feuilles servent également dans la détermination du comportement à la traction du papier à l'aide d'un appareil à vitesse constante d'allongement. Les trois propriétés mesurées sont : la résistance à l'allongement, l'allongement à la rupture et l'absorption de l'énergie à la rupture. Ces propriétés sont évaluées selon la norme de l'ACPP D.34. Une partie de ces feuilles est utilisée pour mesurer la résistance au déchirement au moyen d'un déchiromètre Appita-Elmendorf

selon la norme D.9 de l'ACPP. Finalement, la résistance à l'éclatement est déterminée selon la norme D.8.

#### **3.5.4 Propriétés chimiques**

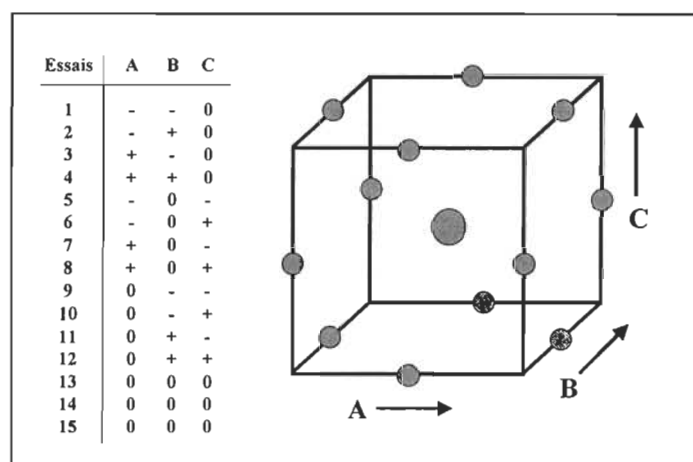
Le dosage des acides carboxyliques contenus dans la pâte se fait en deux étapes soit le trempage de la pâte et le dosage proprement dit. Le trempage est nécessaire pour enlever les minéraux adsorbés sur les fibres. Un échantillon d'environ 6 g de pâte est placé dans un bécher auquel on ajoute 100 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Après 45 minutes, la pâte est lavée et filtrée avec deux portions de 200 mL d'eau déminéralisée. Cette procédure est répétée deux autres fois en effectuant un lavage supplémentaire à la toute fin.

La quantification des acides carboxyliques se fait par un dosage potentiométrique à l'aide d'un titrateur automatique. Un échantillon d'environ 3 g de pâte lavée est déposée dans un bécher de 600 mL contenant 450 mL d'une solution de NaCl à 0,001 M. Cette suspension fibreuse est titrée avec une solution de NaOH à exactement 0,1 M à l'aide d'une pipette automatique. Juste avant le dosage, il faut augmenter la conductivité de la solution en ajoutant 5 mL de HCl à 0,1 M exactement et couvrir le bécher d'une pellicule plastique pour permettre d'effectuer la titration sous atmosphère d'azote. A la fin de la titration, la suspension fibreuse est filtrée et séchée pour en déterminer le poids exact. A l'aide des données obtenues du titrateur, un traitement informatique simple permet de déterminer le contenu en acides carboxyliques.

### **3.6 DESIGN STATISTIQUE**

L'analyse statistique permet de déterminer des modèles mathématiques de prédiction pour les variables dépendantes. Ces équations ne sont valables que si l'on utilise les valeurs codées de chaque variable indépendante. On ne peut pas extrapoler des valeurs à partir d'un design statistique, on peut seulement intrapoler à l'intérieur des limites de celui-ci. Pour ce projet, un design de type Box-Behnken a été utilisé. Les designs de

type Box-Behnken sont utilisés pour modéliser des facteurs quantitatifs sur trois niveaux. La figure 3.1 montre la planification statistique de nos essais à l'aide d'un design Box-Behnken à trois facteurs.



**Figure 3.1 : Planification statistique des essais (Design Box-Behnken) pour trois facteurs [12].**

Ce design permet d'estimer les effets principaux, les effets quadratiques et les interactions linéaires des différents facteurs. Il permet également de déterminer les erreurs expérimentales. Le tableau 3.4 représente les effets et les interactions obtenues pour un design de type Box-Behnken de trois facteurs : A, B et C.

**Tableau 3.4 : Effets et interactions d'un design Box-Behnken à trois facteurs.**

Effets et interactions	Description
Effets principaux	A, B, C
Interactions linéaires	AB, AC, BC
Effets quadratiques	AA, BB, CC

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 4.1 STABILITÉ DE LA LIQUEUR DE BLANCHIMENT

La première partie des expérimentations de ce projet a permis d'étudier la stabilité de différentes liqueurs de blanchiment contenant du percarbonate de sodium (SPC). Cette étude a été menée dans le but d'évaluer les effets sur la réaction du SPC de certains paramètres de blanchiment soient la composition de la liqueur, le temps de rétention et la température.

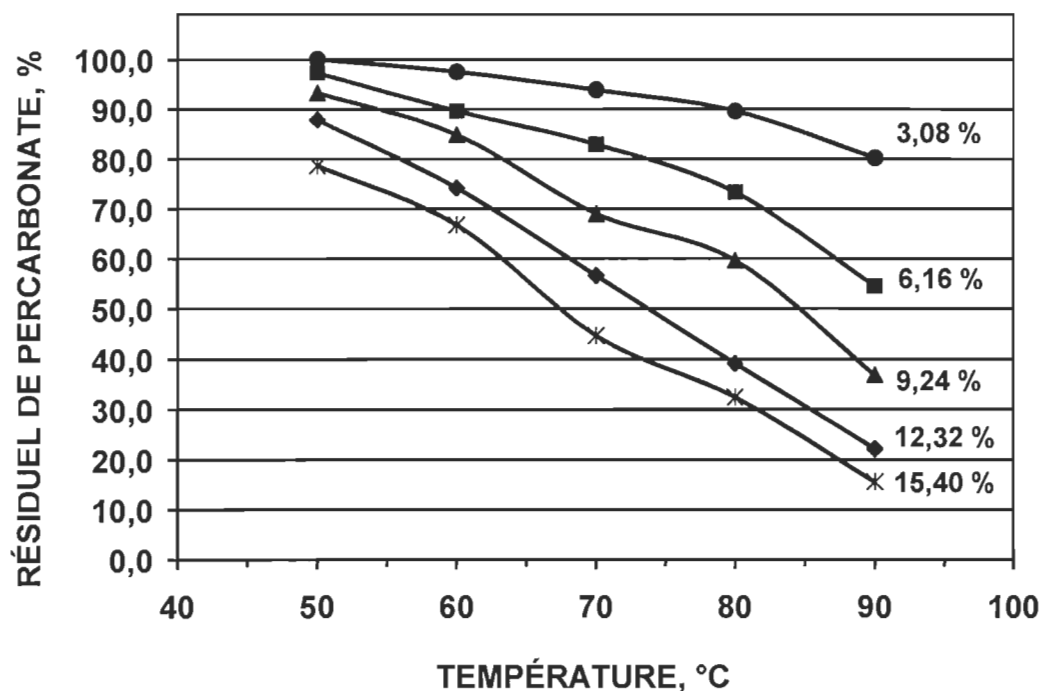
##### 4.1.1 Liqueur de blanchiment avec le percarbonate de sodium

Dans cette section, la stabilité de la liqueur de blanchiment avec le percarbonate de sodium a été étudiée. Les premières expériences consistent à la préparation d'un mélange d'eau déminéralisée, de sulfate de magnésium, de silicate de sodium et de percarbonate de sodium. Après un certain temps, le résiduel de percarbonate a été mesuré selon une méthode iodométrique.

La pureté du solide commercial de percarbonate de sodium est de 83%. Il est important de noter que le percarbonate de sodium qui a été utilisé dans cette étude a été analysé et que les métaux tels que le manganèse, le fer, le cuivre et le cobalt n'ont pas été détecté par absorption atomique.

La figure 4.1 présente les résultats du percarbonate résiduel obtenus à différentes températures variant de 50°C à 90°C pour différentes concentrations de percarbonate de sodium variant de 3,08% à 15,40%. Dans ce cas-ci, les concentrations de sulfate de magnésium et de silicate de sodium ont été fixées respectivement à 0,05% et 3,00 %. Nous avons simulé une liqueur de blanchiment qui serait appliquée si la consistance de blanchiment était de 12%. En ce qui concerne la concentration de percarbonate de

sodium, une concentration de 3,08% représente une quantité équivalente de 1,00% de peroxyde d'hydrogène et 15,40% de percarbonate de sodium représente 5,00% de peroxyde d'hydrogène. Pour ces expériences, le temps de rétention a été fixé à 90 minutes. La liqueur de blanchiment était composé de sulfate de magnésium, de silicate de sodium, de percarbonate et d'eau déminéralisée.



**Figure 4.1 : Stabilité de la liqueur de blanchiment à différentes températures**

Pour chaque concentration de percarbonate de sodium, l'augmentation du niveau de la température résulte en une valeur réduite du résidu de percarbonate. Par exemple, pour une concentration de percarbonate de sodium de 6,16% et une température de 50°C, il y aura un résidu de 97,2%. Cependant, si la température est augmentée à 90°C, le résidu sera de 54,4%. Ces résultats montrent que l'augmentation de la température provoquera une plus grande décomposition du percarbonate, ce qui se traduira par une plus faible valeur du résidu. Ceci est attribuable au fait, que lorsque la température s'accroît, le taux de dissociation du percarbonate en peroxyde d'hydrogène augmente;

conséquemment la dissociation du peroxyde d'hydrogène en anions perhydroxyles est accélérée.

De plus, nous observons qu'une plus grande quantité de percarbonate est responsable d'une plus grande décomposition du produit initial. Dans ce cas-ci, cela nous indique qu'une augmentation de la concentration de percarbonate de sodium engendrera automatiquement une concentration carbonate de sodium en hausse, ce qui signifie pour notre système une alcalinité plus élevée de la solution. Ces effets sont sans doute responsables de la dégradation du percarbonate de sodium observée.

La stabilité de la liqueur de blanchiment en fonction du temps de rétention pour différentes concentrations de percarbonate de sodium est illustrée à la figure 4.2. Ces expériences ont été effectuées à une température de 70°C.

Pour une concentration fixe de percarbonate de sodium, nous observons que l'augmentation du temps de rétention produit un résiduel plus faible. Par exemple, pour une concentration de percarbonate de 6,16% et un temps de rétention de 15 minutes, nous détectons un résiduel de 94,0%. Cependant, si le temps de rétention est augmenté à 60 minutes, le résiduel est réduit à 79,9%.

Pour des concentrations de percarbonate de sodium de 3,08% et 6,16%, nous observons qu'après un délais de 60 minutes, il n'y a plus de dégradation de l'agent oxydant. L'erreur expérimentale moyenne sur le résiduel est de  $\pm 1,6\%$ . Puisque les effets du temps de rétention et de la température sont liés, la dégradation du percarbonate de sodium est attribuable aux mêmes raisons qui ont été mentionnées antérieurement pour les effets de la température.

La liqueur de blanchiment utilisée est composée de sulfate de magnésium, de silicate de sodium, de percarbonate et d'eau déminéralisée.

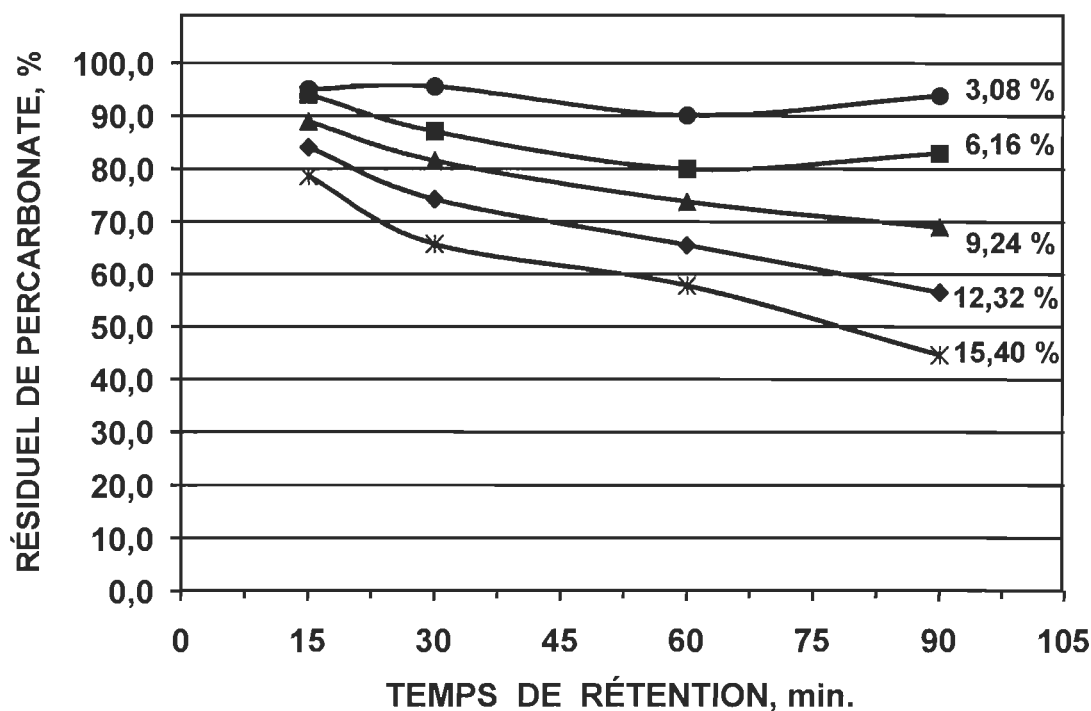


Figure 4.2 Stabilité de la liqueur de blanchiment à différents temps de rétention.

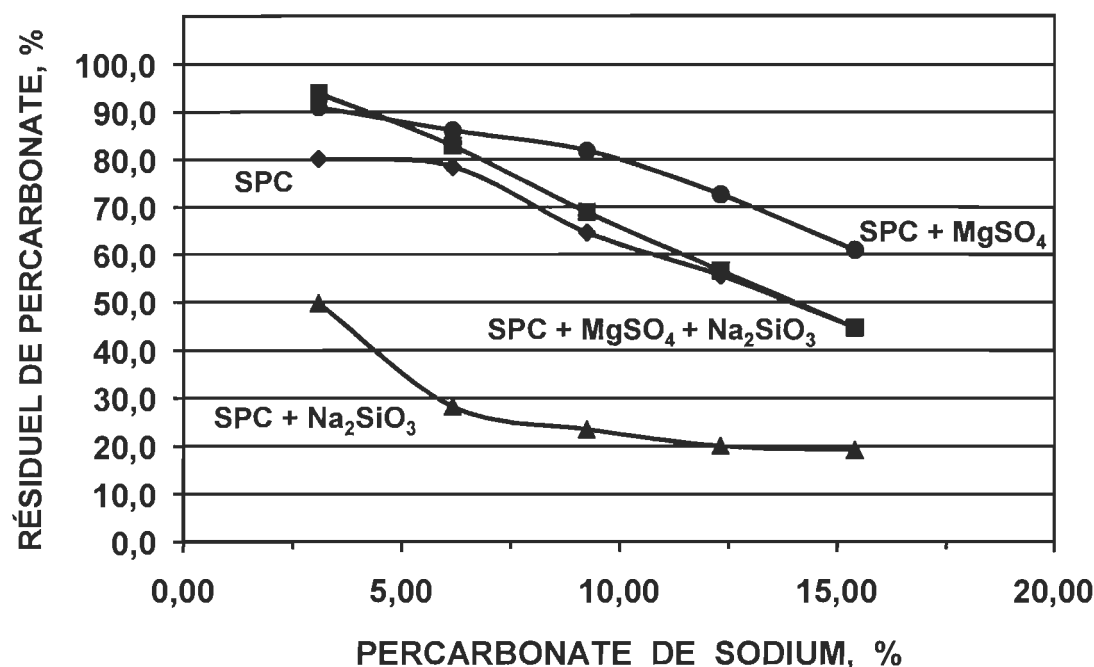
#### 4.1.2 Effets des constituants de la liqueur

Cette partie de notre étude évalue les effets de la composition de la liqueur de blanchiment. Plus précisément, l'utilisation des agents séquestrant et stabilisateurs du peroxyde ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) est remise en question lors de l'utilisation du SPC comme agent oxydant dans la liqueur de blanchiment.

La figure 4.3 montre la stabilité de différentes compositions de liqueurs de blanchiment pour des concentrations de percarbonate variant de 3,08% à 15,40%. Ces différentes compositions sont le percarbonate (SPC) sans autre adjuvant, le percarbonate et le sulfate de magnésium en combinaison (SPC +  $\text{MgSO}_4$ ), le percarbonate et le silicate de sodium (SPC +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et le percarbonate conventionnel (SPC +  $\text{MgSO}_4$  +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Les conditions qui ont été utilisées pour ces essais étaient une température de 70 °C pour un temps de rétention de 90 minutes.





**Figure 4.3 : Stabilité de différentes compositions de liqueurs de blanchiment avec le percarbonate.**

Comme il avait été constaté avec les résultats obtenus présentés sur les figures 4.1 et 4.2 de la section précédente, une augmentation de la charge de percarbonate accélère sa décomposition. Ceci est dû, au fait que l'augmentation de la charge de percarbonate augmente l'alcalinité du milieu. Sur la figure 4.3, on peut constater que la courbe montrant la plus grande décomposition du percarbonate provient de la liqueur contenant seulement du percarbonate et du silicate de sodium. Ce résultat, nous indique que l'utilisation du silicate sans l'ajout de sulfate de magnésium, tel que rencontré habituellement dans une liqueur de blanchiment, activerait la décomposition du percarbonate. Les résiduels étant de l'ordre de 22%. Cette observation se vérifie en comparant la courbe SPC + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> avec la courbe SPC qui provenait d'une liqueur contenant uniquement du percarbonate. Cette dégradation du percarbonate est dû à une augmentation de l'alcalinité provenant du silicate.

Lorsque le silicate a été utilisé avec le sulfate de magnésium, les résultats obtenus ont montré une meilleure stabilité de la liqueur de blanchiment par rapport à l'utilisation du percarbonate seul. Les résultats obtenus (figure 4.3) montre bien l'effet stabilisateur de

la combinaison  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{MgSO}_4$ . Quoique cette combinaison soit efficace, la suppression du silicate de sodium lors de la préparation de la liqueur de blanchiment n'a pas affecté de façon négative les résultats obtenus. Nous pouvons constater dans la figure 4.3, que l'utilisation exclusive du sulfate de magnésium avec le SPC stabilise aisément la liqueur. Par exemple, l'addition de 0,05% de sulfate de magnésium à une charge de percarbonate de 9,24% donne un résiduel de 82%. Pour ce qui est du percarbonate seul ou du percarbonate conventionnel, les résiduels sont entre 65 et 70%.

L'étude de la composition de la liqueur de blanchiment a permis d'orienter nos expérimentations de blanchiment. En effet, l'évaluation de la composition de la liqueur nous a montré que l'addition de sulfate de sodium seul ou en combinaison avec le silicate de sodium permet de stabiliser jusqu'à un certain point le percarbonate. L'évaluation a également montré que le silicate seul ne prévient pas la dégradation de la liqueur de blanchiment.

## 4.2 RÉSULTATS DES BLANCHIMENTS

Les blanchiments ont été réalisés selon un design statistique de type Box-Behnken. Ce type de design a été choisi puisqu'il permet de prédire un modèle mathématique d'ordre 2. Le tableau 4.1 présente les valeurs codées et réelles des variables indépendantes qui ont été étudiées. Lors de l'analyse statistique, nous avons utilisé les valeurs codées afin d'éliminer le poids de l'unité de mesure de chaque variable indépendante.

**Tableau 4.1 Effet du temps et de la température sur la liqueur.**

Valeurs réelles	Valeurs codées		
	-1	0	1
Température, °C	50	70	90
Temps de rétention, min.	30	60	90
Percarbonate de sodium, %	3,08	9,24	15,40

Le tableau 4.2 décrit l'ensemble des essais qui ont été effectués dans le cadre du design Box-Behnken.

**Tableau 4.2 Valeurs codées pour le design Box-Behnken.**

<b>Essais</b>	<b>Température</b>	<b>Temps de rétention</b>	<b>Percarbonate de sodium</b>
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Suite à l'analyse de ce design, nous avons évalué les effets principaux, les interactions linéaires ainsi que les effets quadratiques tels que décrits dans le tableau 4.3.

Les résultats obtenus proviennent de quatre analyses statistiques différentes. Les quatre séries de blanchiment ont été réalisées avec les variables indépendantes suivantes : températures (50, 70, 90 °C), temps de rétention (30, 60, 90 minutes) et charge d'agent oxydant en équivalent peroxyde (1, 3, 5 %).

**Tableau 4.3 Effets et interactions – Design Box-Behnken.**

Effets et interactions	Description
Effets principaux	Température : A Temps de rétention : B Percarbonate de sodium : C
Interactions linéaires	AB AC BC
Effets quadratiques	AA BB CC

La première série d'expérimentation réalisée a permis d'étudier une liqueur de blanchiment conventionnel contenant du percarbonate de sodium (SPC) au lieu du peroxyde d'hydrogène.

La deuxième série a permis quant à elle d'évaluer les effets sur le blanchiment avec le percarbonate de sodium sans silicate de sodium. Ce design, nous a donc permis d'évaluer la pertinence de l'utilisation de cet agent séquestrant et stabilisateur au niveau des propriétés optiques. Les études effectuées sur des liqueurs de blanchiment n'avaient pas montré d'effets négatifs suite à l'élimination du silicate de sodium.

Le troisième design a permis d'évaluer l'efficacité du DTPMPA en remplacement du silicate de sodium dans un blanchiment conventionnel avec percarbonate de sodium. Le dernier design était un blanchiment au peroxyde d'hydrogène conventionnel et a servi de référence dans l'interprétation des résultats.

#### **4.2.1 Blanchiment avec le percarbonate de sodium**

Le premier design statistique étudié porte sur un blanchiment conventionnel où le peroxyde d'hydrogène a été remplacé par du percarbonate de sodium. Dû à la grande alcalinité du SPC en solution, il n'y a pas d'hydroxyde de sodium qui a été ajouté à la liqueur de blanchiment.

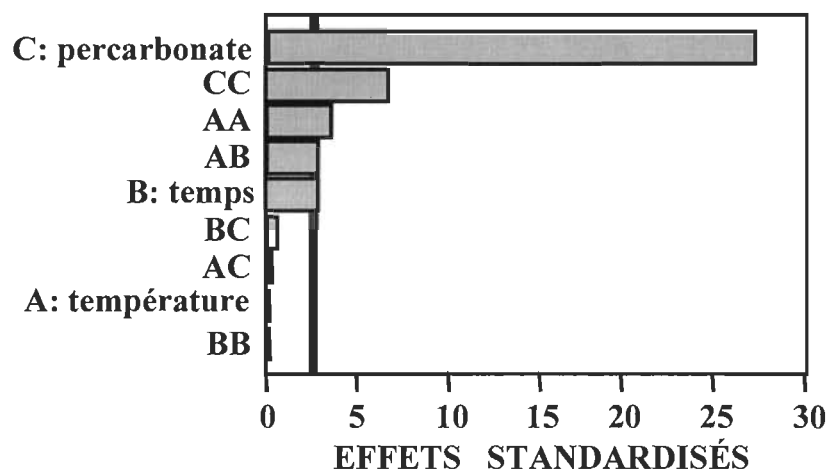
#### 4.2.1.1 Effet sur le niveau de blancheur

Le tableau 4.4 présente les résultats des propriétés optiques qui ont été obtenues suite à la réalisation des quinze essais de blanchiment. La figure 4.4 montre la charte de Pareto pour la blancheur obtenue à la suite de ce design. Cette charte permet de constater quels effets sont statistiquement significatifs sur la réponse au blanchiment. Les valeurs retrouvées sur cette charte proviennent d'un calcul statistique réalisé par le logiciel statgraph.

Tous les effets se retrouvant à la droite de la barre verticale sont statistiquement significatifs, c'est-à-dire qu'ils ont une influence sur la blancheur obtenue, dans ce cas ci, suite au blanchiment. La charte montre très clairement que la concentration de percarbonate est la variable indépendante qui influence le plus la blancheur. Pour ce design, la température n'a aucun effet tandis que la variable temps n'influence que très peu la réponse au blanchiment. Les effets quadratiques de la charge de SPC (CC) et de la température (AA) n'ont qu'une faible influence sur la blancheur finale de la pâte.

**Tableau 4.4 Propriétés optiques pour le design avec le percarbonate conventionnel.**

Essais	Température (°C)	Temps de rétention (min)	Percarbonate (%)	Blancheur (% ISO)	b*
1	50	30	9,24	69,9	11,43
2	90	30	9,24	70,8	12,53
3	50	90	9,24	71,5	11,09
4	90	90	9,24	70,2	13,38
5	50	60	3,08	65,5	12,20
6	90	60	3,08	65,9	13,43
7	50	60	15,40	72,8	10,60
8	90	60	15,40	73,0	11,36
9	70	30	3,08	65,5	12,61
10	70	90	3,08	66,7	12,90
11	70	30	15,40	73,4	10,72
12	70	90	15,40	74,3	10,68
13	70	60	9,24	70,9	11,82
14	70	60	9,24	71,4	11,88
15	70	60	9,24	71,7	11,40

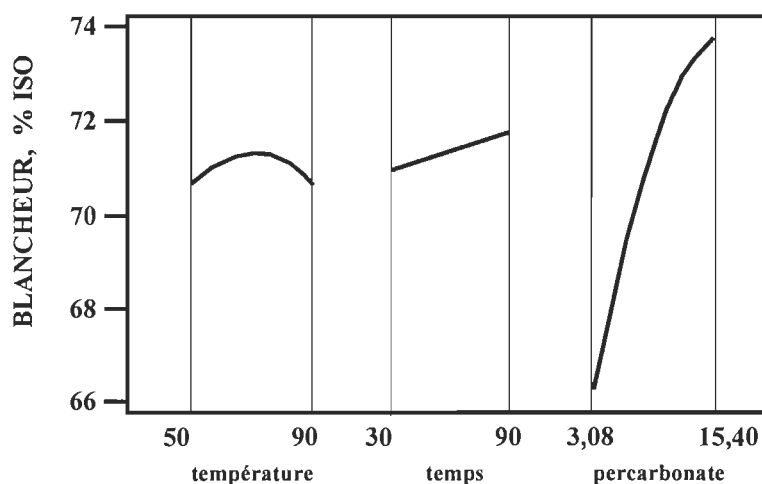


**Figure 4.4 : Charte Pareto de la blancheur avec le percarbonate.**

Le modèle de prédiction pour la blancheur ISO est le suivant :

$$\begin{aligned} \text{Blancheur ISO} = & 71,3154 + (0,3875 * \text{temps}) + (3,7375 * \text{percarbonate}) - \\ & (0,7019 * \text{température}^2) - (0,5500 * \text{température} * \text{temps}) - \\ & (1,3269 * \text{percarbonate}^2) \end{aligned}$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est de 0,99. La figure 4.5 montre la variation de la blancheur par rapport aux trois effets principaux (température, temps, charge de percarbonate).



**Figure 4.5 : Blancheur – Effets principaux.**

La blancheur initiale de la pâte était de 57,3% ISO. L'augmentation de la température de 50 à 90°C n'a pas d'effet sur le niveau de blancheur réalisé. Cependant une température de 70°C devrait être utilisée. On peut remarquer que le temps de rétention provoque une très légère hausse du niveau de blancheur. Ceci nous indique qu'un plus long temps de rétention améliorerait la blancheur.

L'utilisation de percarbonate dans le blanchiment permet d'améliorer le niveau de blancheur. Des blancheurs de 66,5% ISO et 73,5% ISO ont été obtenues respectivement pour des charges de percarbonate de 3,08% et 15,40%. Ceci représente des charges équivalentes en peroxyde de 1% et 5%.

#### 4.2.1.2 Effet sur la coordonnée de couleur b\*

La figure 4.6 montre la charte de Pareto pour la coordonnée de couleur b\* obtenu à la suite des blanchiments réalisés selon le design pour le percarbonate conventionnel.

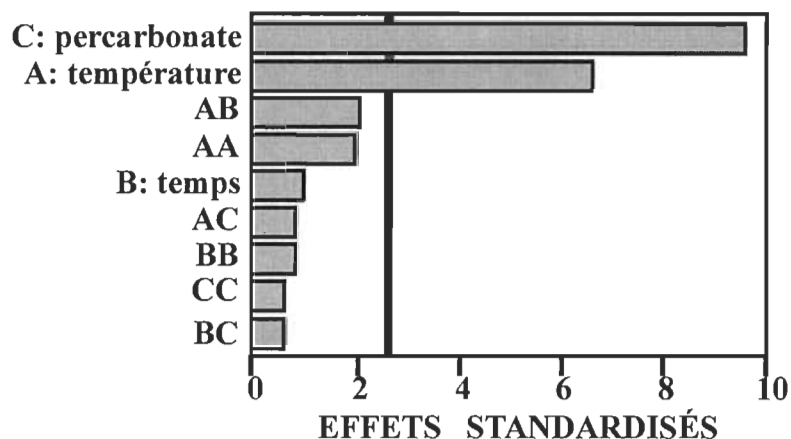


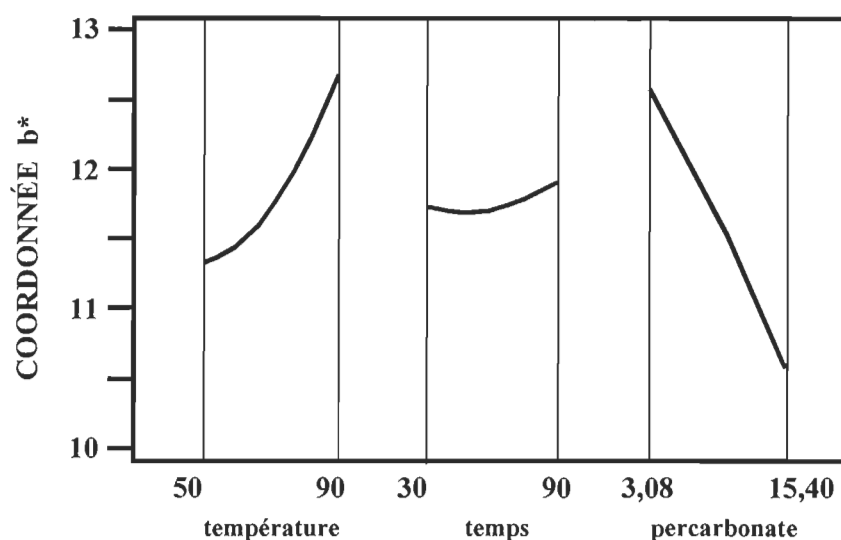
Figure 4.6 : Charte Pareto pour la coordonnée b\*.

La charte montre très clairement que la concentration de percarbonate est la variable indépendante qui influence le plus la coordonnée de couleur b\* suivie de près par la température. Pour ce design, le temps de rétention n'a aucun effet sur la réponse au blanchiment.

Le modèle mathématique de prédiction pour la coordonnée de couleur  $b^*$  est le suivant :

$$b^* = 11,8687 + (0,6725 * \text{température}) - (0,9725 * \text{percarbonate})$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est de 0,94. La figure 4.7 montre la variation de la coordonnée de couleur  $b^*$  par rapport aux trois effets principaux.



**Figure 4.7 : Coordonnée  $b^*$  – Effets principaux.**

La valeur de la coordonnée de couleur  $b^*$  initiale était de 12,84. La figure 4.7 montre très clairement l'effet de la charge de percarbonate et de la température sur la valeur de la coordonnée  $b^*$  finale. La figure montre très bien l'effet négatif d'une augmentation de la température soit un jaunissement de la pâte qui se traduit par une augmentation de la valeur de la coordonnée  $b^*$ . Cependant, l'augmentation de la concentration de SPC permettra d'atténuer cette teinte jaune de la pâte

Les résultats obtenus des blanchiments conventionnels avec le SPC montrent très clairement que la concentration de SPC est la variable indépendante principale influençant favorablement la blancheur et la coordonnée de couleur  $b^*$ .



Les résultats obtenus avec le SPC rencontrent les objectifs fixés soit une augmentation de la blancheur et une diminution de la valeur de la coordonnée de couleur  $b^*$ . Le SPC a rempli son rôle de générateur de peroxyde d'hydrogène.

#### 4.2.2 Blanchiment avec le percarbonate sans addition de silicate de sodium

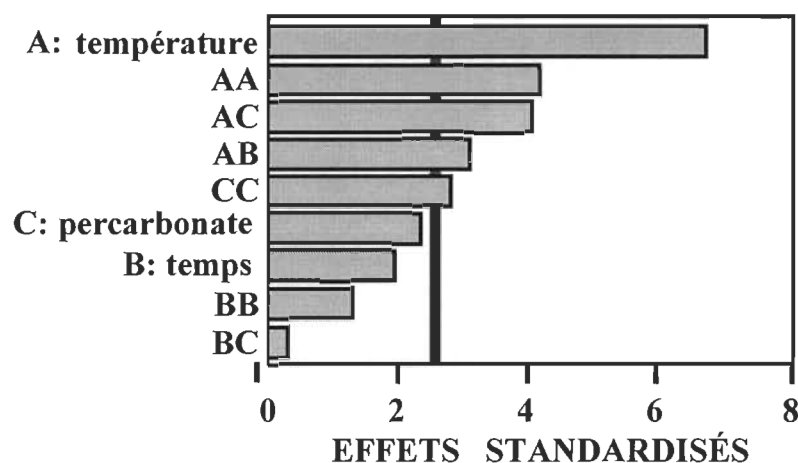
Le deuxième design statistique étudié a permis quant à lui d'évaluer les effets sur le blanchiment avec le percarbonate sans addition de silicate de sodium. Ce design voulait évaluer la pertinence de l'utilisation de cet agent séquestrant et stabilisateur au niveau des propriétés optiques. Les études menées sur des liqueurs de blanchiment n'avaient pas montré d'effet négatif suite à l'élimination du silicate de sodium. La liqueur de blanchiment contenait donc seulement du percarbonate de sodium et du sulfate de magnésium. Le tableau 4.5 montre les résultats de propriétés optiques obtenues suite aux quinze essais de blanchiment qui ont été effectués.

**Tableau 4.5 Propriétés optiques pour le design avec le percarbonate sans silicate de sodium.**

Essais	Température (°C)	Temps de rétention (min)	Percarbonate (%)	Blancheur (% ISO)	$b^*$
1	50	30	9,24	66,7	12,21
2	90	30	9,24	65,1	14,72
3	50	90	9,24	67,7	12,39
4	90	90	9,24	61,4	15,94
5	50	60	3,08	64,2	12,38
6	90	60	3,08	64,0	13,92
7	50	60	15,40	67,6	12,13
8	90	60	15,40	61,2	15,74
9	70	30	3,08	64,5	12,61
10	70	90	3,08	64,8	12,71
11	70	30	15,40	67,7	12,77
12	70	90	15,40	66,0	13,73
13	70	60	9,24	67,5	12,98
14	70	60	9,24	67,1	13,14
15	70	60	9,24	66,4	13,21

#### 4.2.2.1 Effet sur le niveau de blancheur

La figure 4.8 montre la charte de Pareto pour la blancheur obtenue à la suite du design avec percarbonate sans addition de silicate de sodium.



**Figure 4.8 : Charte Pareto pour la blancheur avec le percarbonate sans addition de silicate.**

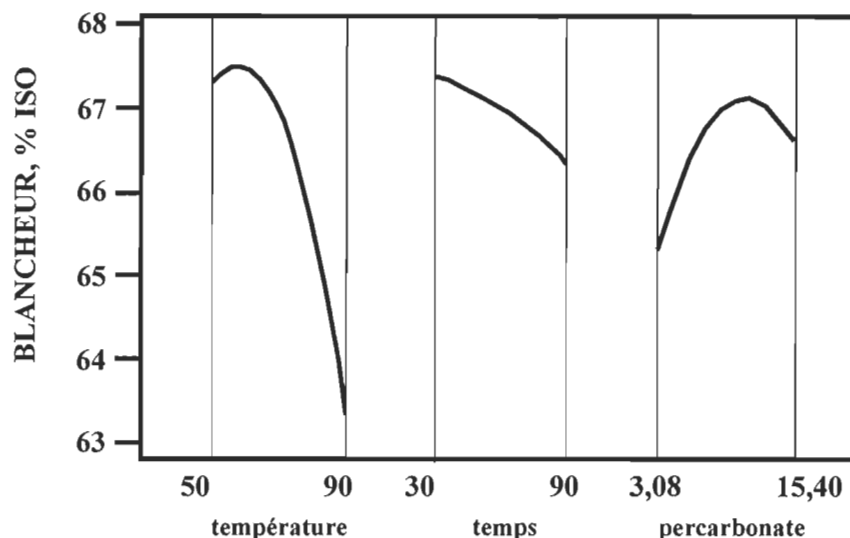
La charte montre très clairement que la température est la variable indépendante qui influence le plus la blancheur. Pour ce design, et selon la charte de Pareto, la concentration de percarbonate et le temps n'ont aucun effet sur la réponse au blanchiment. La charte montre également l'influence, quoique moins importante, des effets quadratiques de la température (AA) et de la concentration de SPC (CC), ainsi que les effets linéaires suivants : température/concentration de SPC (AC) et température/temps (AB).

L'analyse du design nous a permis d'obtenir le modèle mathématique de prédiction pour la blancheur ISO.

$$\text{Blancheur ISO} = 66,2857 - (1,8125 * \text{température}) - (1,5482 * \text{température}^2) - (1,5500 * \text{température} * \text{percarbonate})$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est de 0,84.

La figure 4.9 montre la variation de la blancheur par rapport aux trois effets principaux (température, temps, charge de percarbonate).



**Figure 4.9 : Blancheur – Effets principaux sans silicate.**

La figure 4.9 montre très clairement l'effet de la température sur la blancheur finale. Une augmentation de la température allant jusqu'à 90 °C amènera une diminution importante de la réponse au blanchiment. La figure 4.9 montre, tout comme la charte de Pareto, que la charge de SPC, et surtout le temps de rétention, n'influence que de façon relative la blancheur finale obtenue lors du blanchiment.

Toutefois, il est important de noter que l'absence de silicate de sodium produit un effet néfaste sur la réponse au blanchiment. Des niveaux de blancheur très faibles de 67% ISO ont été obtenus. Il faut conclure que l'utilisation d'un agent stabilisateur dans le blanchiment au percarbonate est essentiel afin de maximiser la blancheur.

#### 4.2.2.2 Effet sur la coordonnée de couleur b\*

La figure 4.10 montre la charte de Pareto pour la coordonnée de couleur b\* obtenue à la suite du design avec percarbonate sans addition de silicate de sodium.

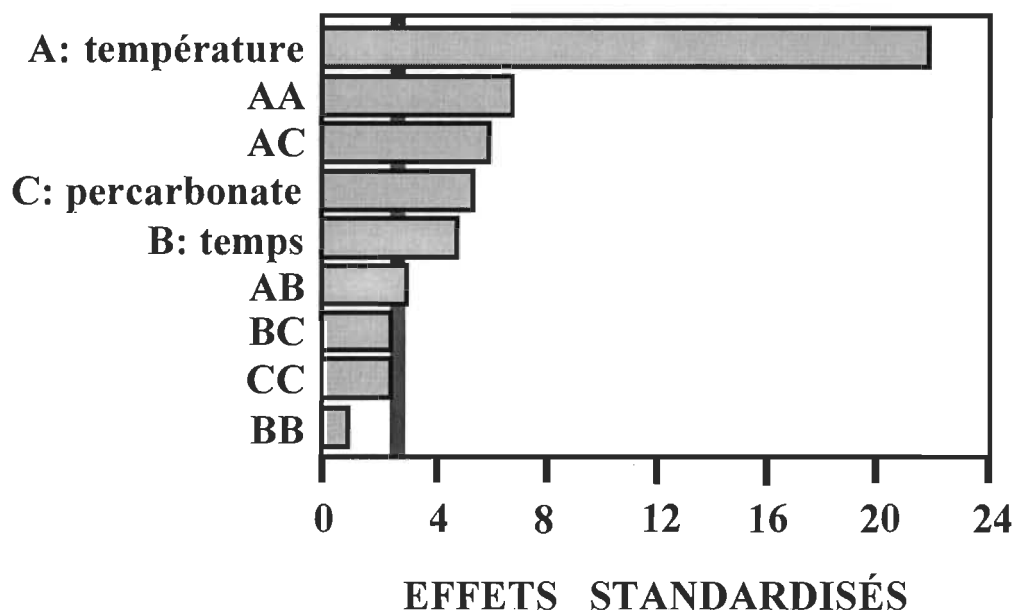


Figure 4.10 : Charte Pareto pour la coordonnée b\* sans addition de silicate.

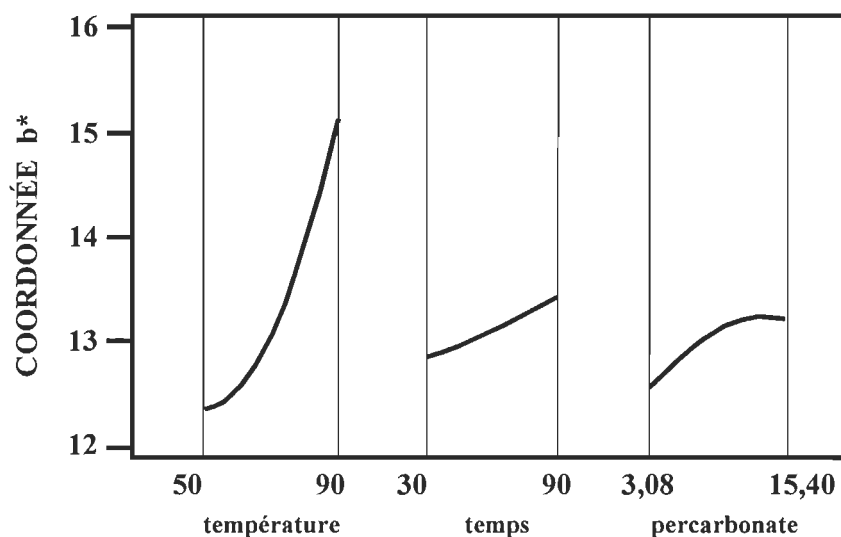
La charte montre très clairement que la température est la variable indépendante qui influence le plus la coordonnée de couleur b\*.

La charte montre également l'influence, quoique moins importante, des effets quadratiques de la température (AA) et de la concentration de SPC (CC), ainsi que les effets linéaires suivants : température/concentration de SPC (AC) et température/temps de rétention (AB). Pour ce design, les variables indépendantes de la concentration de SPC et le temps de rétention n'ont qu'une influence minimale sur la coordonnée de couleur b\*.

Le modèle de prédiction pour la coordonnée de couleur b\* est le suivant:

$$b^* = 13,0214 + (1,4013 * \text{température}) + (0,3075 * \text{temps}) + (0,3438 * \text{percarbonate}) + (0,6573 * \text{température}^2) + (0,5175 * \text{température} * \text{percarbonate})$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est de 0,98. La figure 4.11 montre la variation de la coordonnée de couleur  $b^*$  par rapport aux trois effets principaux.



**Figure 4.11 : Coordonnée  $b^*$  – Effets principaux sans addition de silicate.**

La figure 4.11 décrit l'effet de la température sur la valeur de la coordonnée  $b^*$  finale. La figure montre très clairement l'effet négatif d'une augmentation de la température soit un jaunissement de la pâte qui se traduit par une augmentation de la valeur de la coordonnée  $b^*$ . Dans ce cas-ci, l'augmentation de la concentration de SPC n'atténuerait pas la teinte jaune de la pâte.

Les résultats obtenus des blanchiments sans silicate de sodium montrent très clairement que la température est la variable indépendante qui influencera principalement et négativement la coordonnée de couleur  $b^*$  en favorisant le jaunissement de la pâte et amenant par le fait même une diminution de la blancheur.

Les résultats obtenus au niveau de la blancheur et de la coordonnée  $b^*$  montrent la nécessité de l'utilisation de silicate de sodium pour stabiliser le peroxyde formé. Dans

ce cas-ci, les résultats montrent une diminution de l'efficacité du blanchiment probablement dû à une décomposition du peroxyde généré par le SPC.

#### 4.2.3 Remplacement du silicate de sodium par le DTPMPA

Le troisième design statistique étudié a permis quant à lui d'évaluer l'efficacité du DTPMPA en remplacement du silicate de sodium dans un blanchiment conventionnel avec le SPC comme agent oxydant. Le tableau 4.6 présente les résultats des propriétés optiques obtenues suite aux quinze essais de blanchiment qui ont été réalisés.

**Tableau 4.6 Propriétés optiques pour le design avec le percarbonate, le sulfate de magnésium et le DTPMPA.**

Essais	Température (°C)	Temps de rétention (min)	Percarbonate (%)	Blancheur (% ISO)	b*
1	50	30	9,24	69,6	11,41
2	90	30	9,24	65,3	13,37
3	50	90	9,24	71,6	11,29
4	90	90	9,24	69,7	13,60
5	50	60	3,08	65,7	12,32
6	90	60	3,08	69,6	13,53
7	50	60	15,40	72,7	10,79
8	90	60	15,40	71,8	12,29
9	70	30	3,08	65,7	12,57
10	70	90	3,08	66,5	12,93
11	70	30	15,40	72,8	11,11
12	70	90	15,40	73,2	11,20
13	70	60	9,24	71,5	12,10
14	70	60	9,24	71,6	11,94
15	70	60	9,24	71,1	12,08

##### 4.2.3.1 Effet sur le niveau de blancheur

La figure 4.12 montre la charte de Pareto pour la blancheur obtenue à la suite de ce design. La charte montre très clairement que la concentration en SPC est la seule variable indépendante qui influence la blancheur finale de la pâte. Pour ce design, et

selon la charte de Pareto, tous les autres effets qu'ils soient indépendants, linéaires ou quadratique n'ont aucune influence sur la réponse au blanchiment.

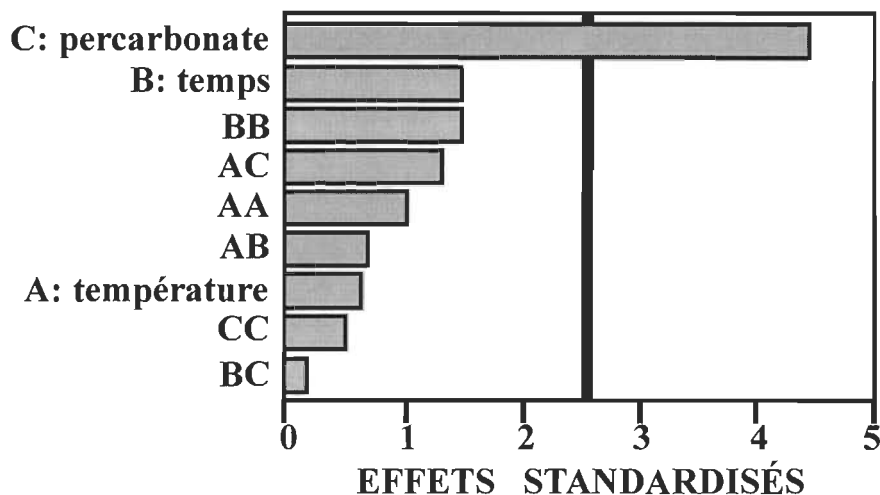


Figure 4.12 : Charte Pareto de la blancheur avec le DTMPMA.

Le modèle de prédiction pour la blancheur ISO est le suivant:

$$\text{Blancheur ISO} = 69,8923 + (2,8750 * \text{percarbonate})$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est de 0,78. La figure 4.13 montre la variation de la blancheur par rapport aux trois effets principaux (température, temps, charge de percarbonate).

Les résultats obtenus indiquent que des températures de 60 à 70°C et que des temps de rétention de 60 à 75 minutes permettent de minimiser les pertes de blancheur. Les résultats montrent très clairement l'effet de la concentration de SPC sur la blancheur finale. Une augmentation de la charge de SPC jusqu'à 15,40 % soit 5% en équivalent peroxyde amènera une augmentation de la blancheur d'environ 16 % ISO (73,5 % ISO) par rapport à la pâte écrue.

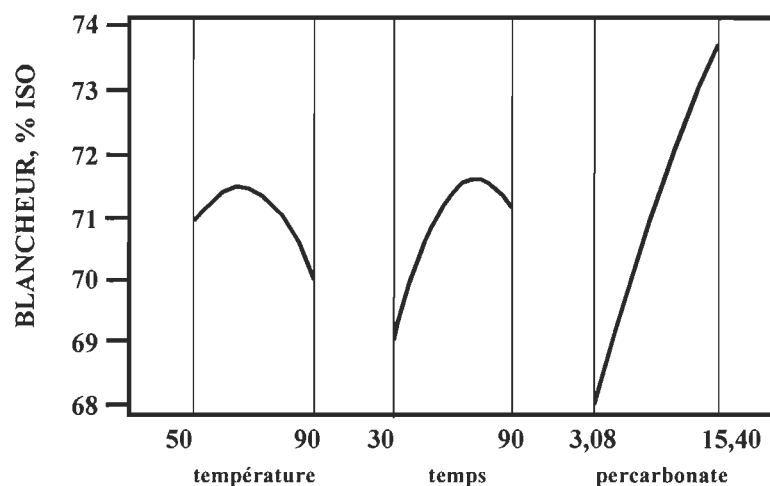


Figure 4.13 : Blancheur – Effets principaux avec le DTPMPA.

#### 4.2.3.2 Effet sur la coordonnée de couleur $b^*$

La figure 4.14 montre la charte de Pareto pour la coordonnée de couleur  $b^*$  obtenu à la suite du design avec percarbonate et DTPMPA.

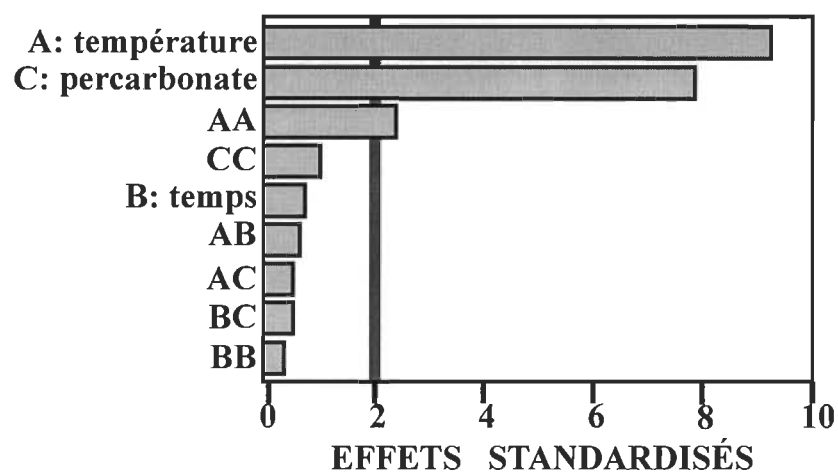


Figure 4.14 : Charte Pareto de la coordonnée  $b^*$  avec le DTPMPA.

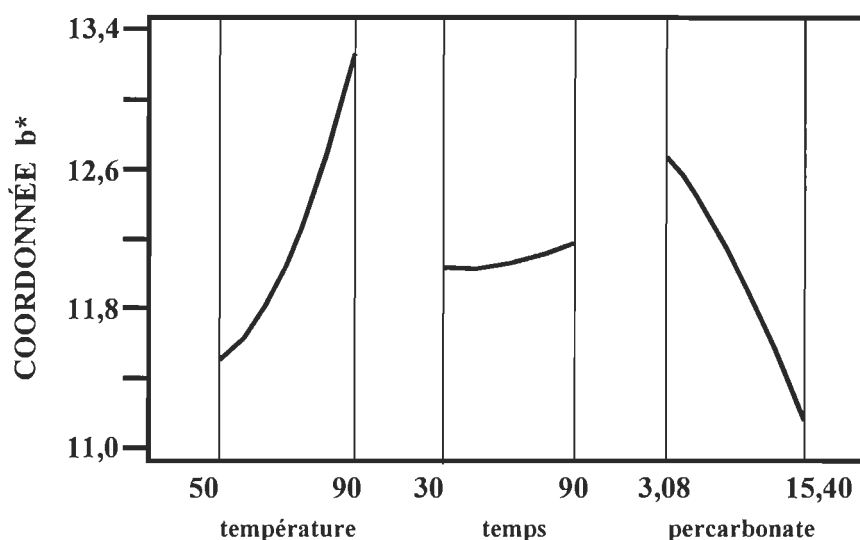
La charte montre très clairement que la température est la variable indépendante qui influence le plus la coordonnée de couleur  $b^*$  suivie de près par la concentration de percarbonate. Pour ce design, l'effet quadratique de la température (AA) apporte une



minime contribution sur la réponse au blanchiment. Le modèle de prédiction pour la coordonnée de couleur  $b^*$  est le suivant :

$$b^* = 12,1687 + (0,8725 * \text{température}) - (0,7450 * \text{percarbonate})$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est de 0,96. La figure 4.15 montre la variation de la coordonnée de couleur  $b^*$  par rapport aux trois effets principaux.



**Figure 4.15 : Coordonnée  $b^*$  – Effets principaux avec le DTPMPA.**

La figure 4.15 décrit très clairement l'effet de la température et de la charge de percarbonate sur la valeur de la coordonnée  $b^*$  finale. La figure montre très clairement l'effet négatif d'une augmentation de la température soit un jaunissement de la pâte qui se traduit par une augmentation de la valeur de la coordonnée  $b^*$ . Cependant, l'augmentation de la concentration de SPC atténuera la teinte jaune finale de la pâte.

L'addition du DTPMPA en remplacement du silicate de sodium permet d'obtenir une bonne stabilisation du peroxyde généré par le SPC comme le montre les résultats obtenus.

#### 4.2.4 Blanchiment conventionnel avec le peroxyde d'hydrogène

Ce quatrième design est pour le blanchiment au peroxyde d'hydrogène conventionnel et a servi de référence dans l'interprétation des résultats qui sera faite dans les sections 4.3 et 4.4. Le tableau 4.7 montre les résultats de propriétés optiques obtenues suite aux quinze essais de blanchiment qui ont été effectués.

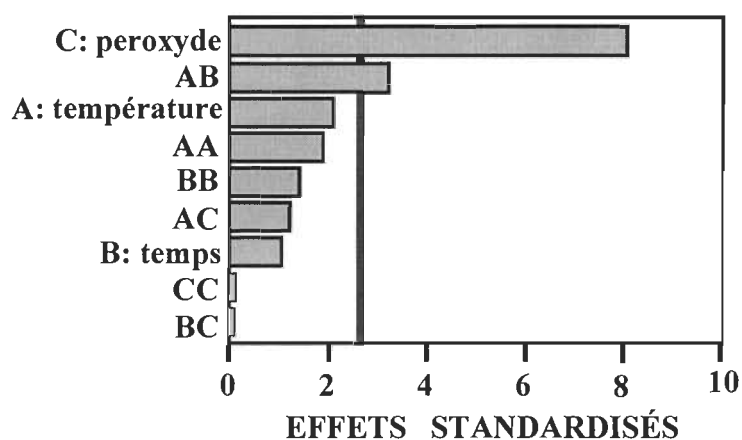
**Tableau 4.7 Propriétés optiques pour le design avec le peroxyde.**

Essais	Température (°C)	Temps de rétention (min)	Peroxyde (%)	Blancheur (% ISO)	b*
1	50	30	3	69,7	11,36
2	90	30	3	70,7	12,04
3	50	90	3	71,4	11,16
4	90	90	3	63,9	14,59
5	50	60	1	67	12,53
6	90	60	1	64,7	14,17
7	50	60	5	73,4	10,54
8	90	60	5	74,3	10,88
9	70	30	1	66,2	12,85
10	70	90	1	66,8	13,01
11	70	30	5	73,5	10,70
12	70	90	5	74,2	10,38
13	70	60	3	71,4	11,47
14	70	60	3	71,5	11,36
15	70	60	3	70,7	11,42

##### 4.2.4.1 Effet sur le niveau de blancheur

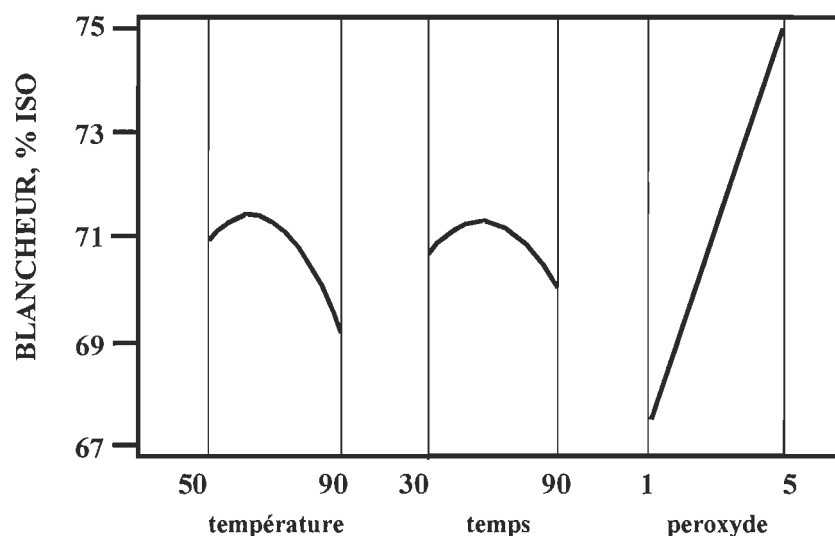
La figure 4.16 montre la charte de Pareto pour la blancheur obtenue à la suite de ce design. La charte montre très clairement que la concentration de peroxyde est la variable indépendante qui influence le plus la blancheur. Pour ce design et selon la charte de Pareto, l'effet linéaire température/temps (AB) a eu un effet minime sur la réponse du blanchiment. Le modèle de prédiction pour la blancheur ISO est le suivant:

$$\text{Blancheur ISO} = 69,9600 + (3,8375 * \text{peroxyde}) - (2,125 * \text{température} * \text{temps})$$



**Figure 4.16 : Charte Pareto de la blancheur avec le peroxyde d'hydrogène.**

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95% et le coefficient de corrélation est 0,91. La figure 4.17 montre la variation de la blancheur par rapport aux trois effets principaux (température, temps, charge de peroxyde).



**Figure 4.17 : Blancheur – Effets principaux avec le peroxyde.**

Des niveaux de température de 60 à 70°C et des temps de rétention de 60 minutes devraient être choisis afin de minimiser les pertes de blancheur. La figure 4.17 montre

très clairement l'effet de la concentration de peroxyde sur la blancheur finale. Une augmentation de la charge de peroxyde allant jusqu'à 5 % amènera une augmentation importante de la blancheur de l'ordre de 18 % ISO, résultant en un niveau de blancheur de près de 75 % ISO.

#### 4.2.4.2 Effet sur la coordonnée de couleur $b^*$

La figure 4.18 montre la charte de Pareto pour la coordonnée de couleur  $b^*$  obtenu à la suite du design avec peroxyde.

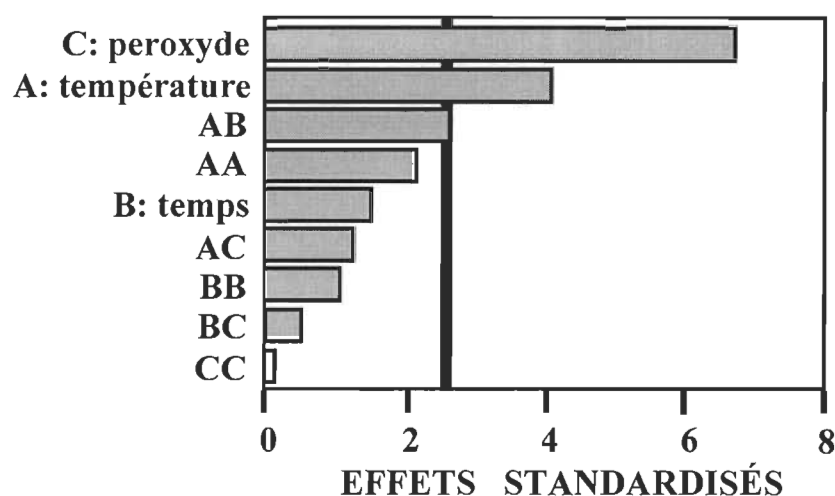


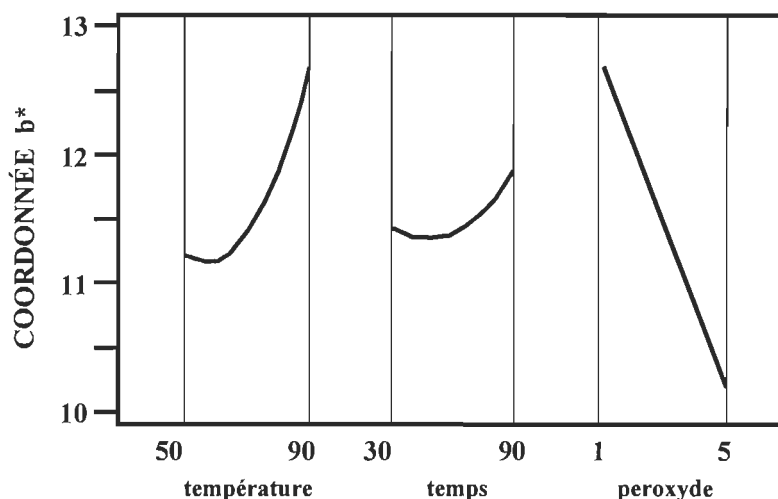
Figure 4.18 : Charte Pareto de la coordonnée  $b^*$  avec le peroxyde.

La charte montre très clairement que la concentration de peroxyde est la variable indépendante qui influence le plus la coordonnée de couleur  $b^*$  avec une influence plus faible de la température. Pour ce design, l'effet linéaire température/temps (AB) n'a qu'une influence très marginale. Le modèle de prédiction pour la coordonnée de couleur  $b^*$  est le suivant:

$$b^* = 11,8973 + (0,7613 * \text{température}) - (1,2575 * \text{peroxyde}) + (0,6875 * \text{température} * \text{temps})$$

Il est à noter que dans notre étude, tous les modèles de prédiction utilisent des valeurs codées pour chacune des variables indépendantes. L'intervalle de confiance est de 95%

et le coefficient de corrélation est de 0,91. La figure 4.19 montre la variation de la coordonnée de couleur  $b^*$  par rapport aux trois effets principaux.



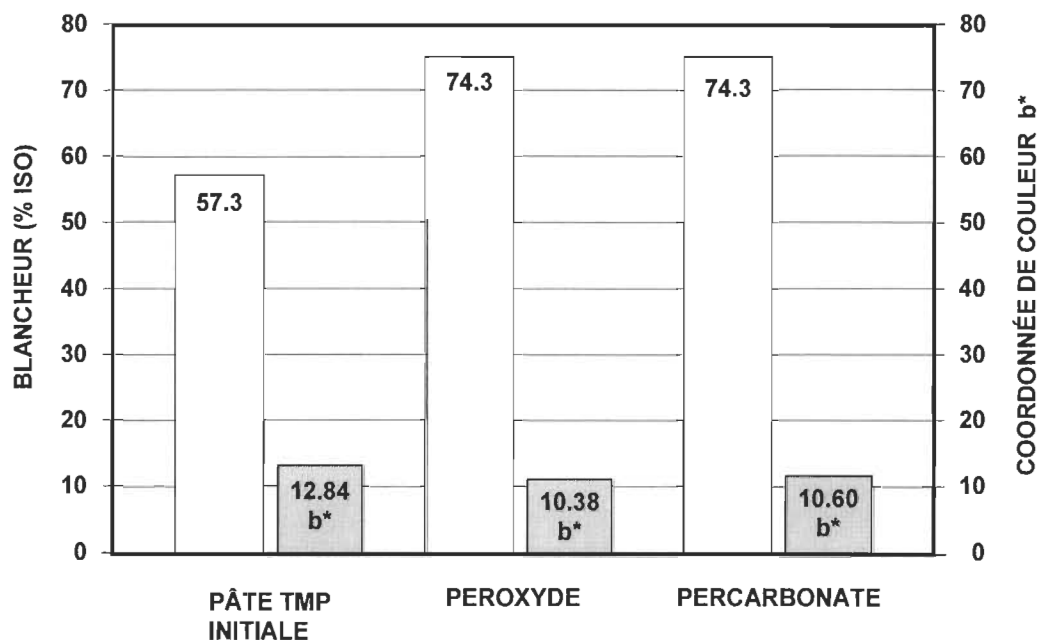
**Figure 4.19 : Coordonnée  $b^*$  – Effets principaux avec le peroxyde.**

La figure 4.19 montre très clairement l'effet de la charge de peroxyde et de la température sur la valeur de la coordonnée  $b^*$  finale. La figure démontre l'effet négatif d'une augmentation de la température soit un jaunissement de la pâte qui se traduit par une augmentation de la valeur de la coordonnée  $b^*$ . Cependant, l'augmentation de la concentration de peroxyde atténuera la teinte jaune de la pâte

### 4.3 COMPARAISON DES AGENTS DE BLANCHIMENT ( $H_2O_2$ versus SPC)

Un des objectifs de ce projet était d'évaluer l'efficacité du percarbonate de sodium comme agent de blanchiment oxydant des pâtes mécaniques. Sa performance a été comparée aux résultats obtenus avec un blanchiment au peroxyde conventionnel.

La figure 4.20 fait une comparaison entre le percarbonate et le peroxyde d'hydrogène au niveau de la blancheur et de la coordonnée de couleur  $b^*$ . Les résultats observés sur cette figure montrent les meilleurs résultats obtenus lors de chacun des blanchiments (SPC et  $H_2O_2$ ) soit la blancheur maximale et la coordonnée de couleur  $b^*$  minimale.



**Figure 4.20 : Comparaison des agents oxydants.**

Les résultats obtenus avec le percarbonate au niveau de la blancheur et de la coordonnée de couleur  $b^*$  se comparent avec les résultats obtenus avec le peroxyde d'hydrogène. Le tableau 4.8 détaille les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les résultats se retrouvant à la figure 4.20 ainsi que les propriétés chimiques (résiduel de peroxyde, concentration d'acides carboxyliques).

**Tableau 4.8 : Conditions expérimentales pour les agents oxydants.**

	Peroxyde conventionnel	Percarbonate conventionnel
<b>Blancheur, % ISO</b>	74,2	74,3
<b>b*</b>	10,38	10,68
<b>Température, °C</b>	70	70
<b>Temps, min.</b>	90	90
<b>Charge équivalente <math>H_2O_2</math>, %</b>	5	5
<b>pH final</b>	9,25	9,34
<b>Résiduel <math>H_2O_2</math>, %</b>	2,14	1,10
<b>[COOH], mmol/kg</b>	286	234

Peu importe l'agent oxydant utilisé ( $H_2O_2$  ou SPC), les blancheurs maximales obtenues sont de 74.3 %ISO approximativement. Les conditions d'opération sont une température

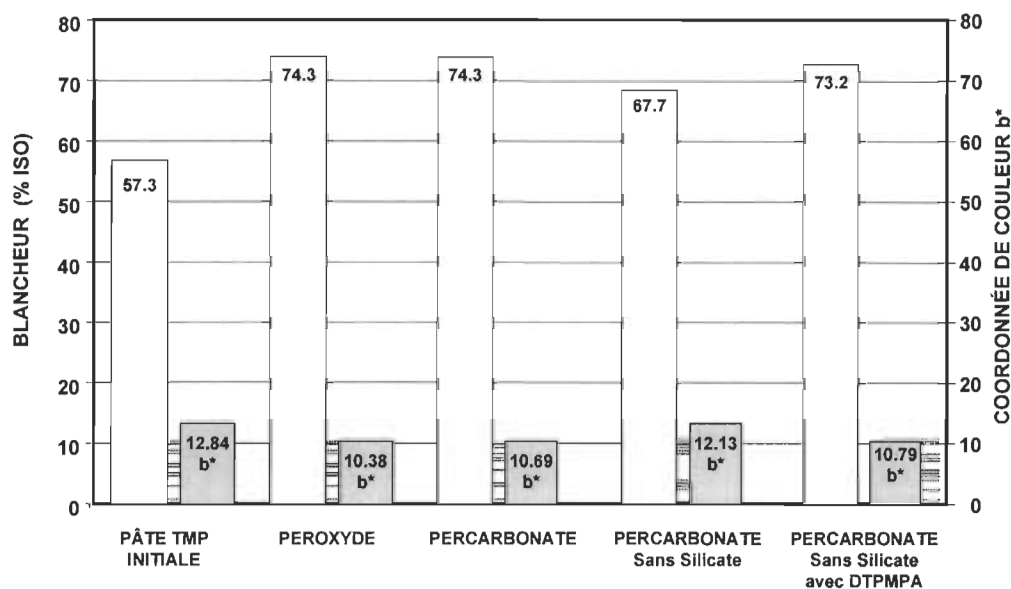
de 70°C, un temps de rétention de 90 minutes et une charge équivalente en peroxyde de 5%.

Les pH finaux lors des blanchiments au peroxyde et au percarbonate sont du même ordre soit près de 9,3. On note que le résiduel de peroxyde suite au blanchiment au peroxyde est plus élevé que celui du percarbonate. Il est possible que le peroxyde généré ait été dégradé lors de la réaction de blanchiment. En comparant les concentrations en acide carboxylique obtenues à la suite des blanchiments avec les deux agents, il peut être observé que le percarbonate a une concentration moindre, et ce, même s'il permet d'obtenir une blancheur équivalente au blanchiment au peroxyde. Cette différence dans les dosages d'acide carboxylique pourrait provenir d'une cinétique de blanchiment différente avec le percarbonate.

#### **4.4 COMPARAISON DES AGENTS STABILISATEURS ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ versus DTPMPA) DANS LE BLANCHIMENT AVEC LE PERCARBONATE**

Le second objectif de ce projet était d'évaluer l'efficacité du DTPMPA comme agent séquestrant et stabilisateur de peroxyde d'hydrogène dans le blanchiment des pâtes mécaniques. Sa performance a été comparée aux blanchiments conventionnels avec peroxyde et percarbonate. Par la même occasion, l'importance de l'utilisation du silicate de sodium a été évaluée. La figure 4.21 fait la comparaison entre les quatre designs statistiques étudiés au niveau de la blancheur et de la coordonnée de couleur  $b^*$ .

Les résultats de cette figure démontrent qu'il est possible d'éliminer le silicate et de la remplacer par le DTPMPA, puisque les blancheurs obtenues sont du même niveau soient de 73-74 % ISO. Cependant, il est nécessaire d'avoir un agent stabilisateur lors du blanchiment au percarbonate sinon le niveau de blancheur obtenu est très faible (67,7 % ISO).



**Figure 4.21 : Comparaison des quatre designs statistiques.**

Le tableau 4.9 détaille les conditions expérimentales utilisées pour obtenir les résultats se retrouvant à la figure 4.21.

**Tableau 4.9 : Conditions expérimentales pour la comparaison des agents stabilisateurs de peroxyde.**

	Peroxyde conventionnel	Percarbonate conventionnel	Percarbonate sans silicate	Percarbonate avec DTPMPA
Blancheur, % ISO	74,2	74,3	67,7	73,2
b*	10,38	10,68	12,39	11,20
Température, °C	70	70	50	70
Temps, min.	90	90	90	90
Charge équivalente en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	5	5	3	5
pH final	9,25	9,34	9,31	9,58
Résiduel H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	2,14	1,10	0	1,08
[COOH], mmol/kg	286	234	145	181

Le blanchiment avec le SPC sans silicate de sodium ne permet pas d'obtenir la même qualité de pâte (blancheur, b\*) qu'en présence d'une liqueur complète. Le résiduel en peroxyde est très faible et la concentration d'acides carboxyliques est 145 mmol/kg ce qui montre que le peroxyde a été décomposé durant le blanchiment.



L'utilisation du DTPMPA en remplacement du silicate de sodium a permis d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus lors d'un blanchiment conventionnel. La différence de blancheur entre les blanchiments utilisant le silicate de sodium et le DTPMPA peut provenir d'une légère décomposition du peroxyde. Un ajustement à la hausse du dosage de DTPMPA pourrait améliorer les résultats obtenus.

#### 4.5 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les propriétés physiques des pâtes blanchies au percarbonate et au peroxyde sont équivalentes. Il est cependant intéressant de noter que la longueur de rupture ainsi que l'indice d'éclatement sont supérieurs à ceux de la pâte écrue. L'on constate des augmentations de l'ordre de 14 % dans le cas de la longueur de rupture et de 9 % pour ce qui est de l'indice d'éclatement (figures 4.22 et 4.23). L'on doit cependant noter que les augmentations sont principalement dues au milieu alcalin qui permet aux fibres de se gonfler et d'augmenter les liens fibres à fibres, résultant en des propriétés physiques supérieures.

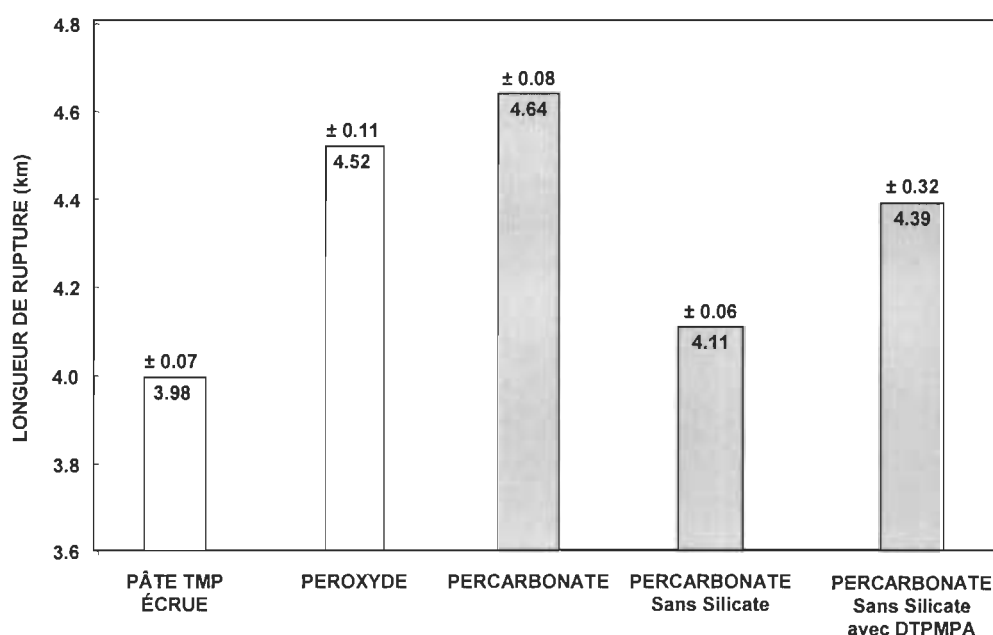


Figure 4.22 : Longueur de rupture

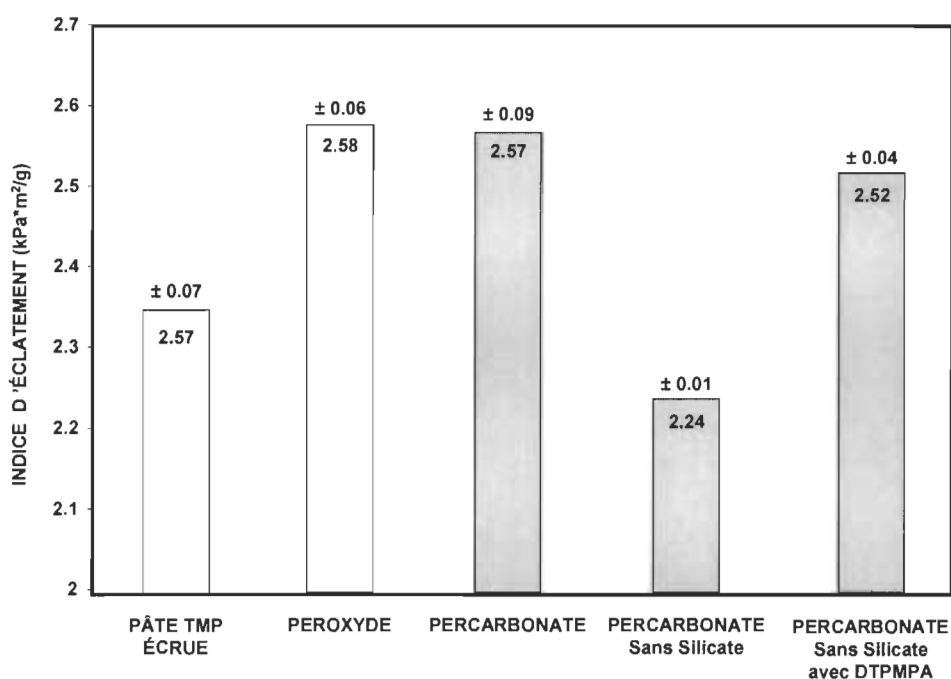


Figure 4.23 : Indice d'éclatement

L'indice de déchirure des pâtes blanchies n'a pas été modifié suite au blanchiment (figure 4.24).

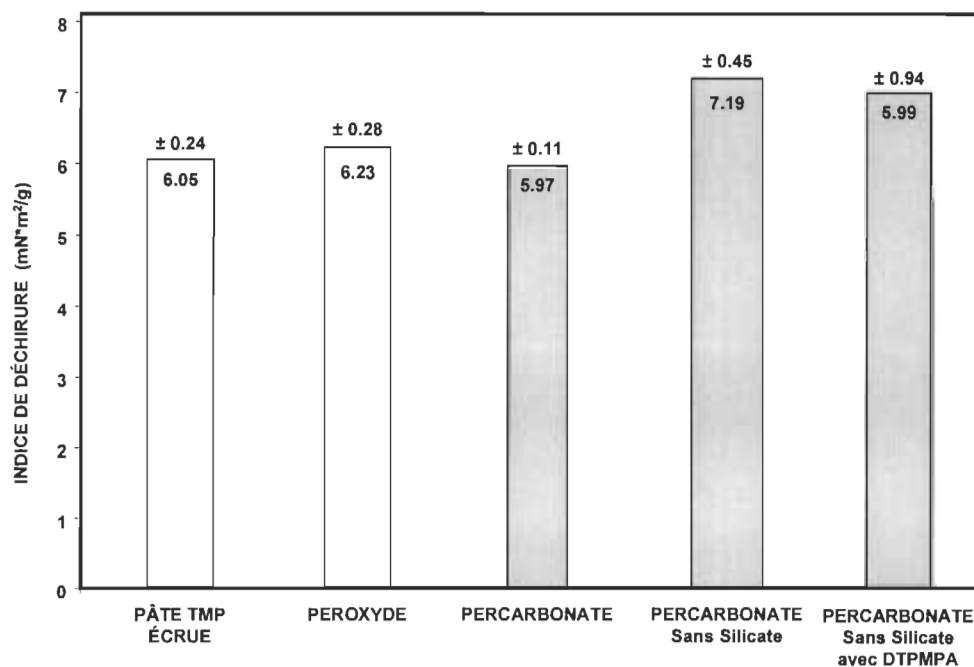


Figure 4.24 : Indice de déchirure

L'on constate qu'il est nécessaire que des substances alcalines (ex :  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) soient présentes afin de permettre aux fibres de se gonfler et de créer ainsi des ponts hydrogène pour augmenter la résistance du papier.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

Pour réduire ses coûts de production et demeurer compétitive sur les marchés internationaux, l'industrie papetière canadienne se doit d'améliorer l'efficacité de ses procédés notamment dans le domaine du blanchiment. Dans cette optique, ce projet avait pour but d'évaluer l'utilisation du percarbonate de sodium (SPC) en remplacement du peroxyde d'hydrogène dans le blanchiment des pâtes mécaniques.

Avant de procéder aux blanchiments proprement dits, une évaluation de la stabilité de différentes liqueurs de blanchiment a été réalisée. Ces évaluations ont permis de déterminer l'impact de la température, du temps de rétention, de la concentration de percarbonate et de la composition de la liqueur de blanchiment. Les observations obtenues lors de ces expérimentations ont montré qu'une augmentation de la température, du temps de rétention et de la charge de percarbonate augmentait la décomposition du percarbonate. Il a également pu être observé que la liqueur de blanchiment contenant du percarbonate devait absolument contenir du sulfate de magnésium seul ou avec du silicate de sodium, afin de stabiliser la génération de peroxyde d'hydrogène.

Suite aux résultats obtenus lors de l'étude des liqueurs de blanchiment, quatre designs expérimentaux ont été réalisés pour compléter l'évaluation du percarbonate comme agent de blanchiment de pâtes mécaniques. Ces essais ont tout d'abord permis d'évaluer l'efficacité du percarbonate comparativement au peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation du percarbonate comme agent de blanchiment permet d'atteindre les mêmes niveaux de blancheur que le peroxyde. La différence retrouvée entre les deux agents se situe au niveau des dosages des acides carboxyliques. En effet, la concentration retrouvée après un blanchiment avec le percarbonate est moins élevée que lors de l'utilisation du peroxyde. Ces résultats semblent démontrer une cinétique de

réaction différente avec le percarbonate. Il serait donc intéressant d'évaluer la viabilité d'une liqueur composé d'un mélange de peroxyde et de percarbonate.

Les designs expérimentaux ont également permis d'évaluer l'efficacité du DTPMPA en remplacement du silicate de sodium et sulfate de magnésium. Les résultats ont démontré que l'utilisation du DTPMPA dans les mêmes conditions expérimentales permettait d'obtenir une blancheur similaire. Le dosage du DTPMPA pourrait être optimiser dans le but d'améliorer la blancheur.

Finalement, un dernier design a été réalisé pour permettre d'évaluer la pertinence d'utiliser le silicate de sodium dans un blanchiment au percarbonate. Cette évaluation a été faite suite aux résultats obtenus lors des études sur les liqueurs de blanchiment. L'évaluation des liqueurs de blanchiment n'avait pas montré d'effets négatifs suite à l'élimination du silicate de sodium. Cependant, les résultats des blanchiments ont montré qu'il était indispensable d'ajouter du silicate de sodium à la liqueur de blanchiment pour stabiliser le peroxyde et ainsi obtenir un niveau acceptable de blancheur.

## CHAPITRE 6

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp bleaching : Principles and Practice", Chapter III 4, 1<sup>ère</sup> éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A, pp. 161-181 (1996).
2. Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp Bleaching : Principles and Practice", Chapter VI, 1<sup>ère</sup> éd., TAPPI, Atlanta, U.S.A, pp. 459-473 (1996).
3. Sing, R. P., "The Bleaching of Pulp", Third edition, Tappi Press, p. 225 (1979).
4. Muzart, J., "Sodium Perborate and Sodium Percarbonate in Organic Synthesis", Synthesis 11 (11), 1325-1347 (1995).
5. Hofmann, J. et al., "Bleaching Activators and the Mechanism of Bleaching Activation", J. Prakt. Chem. 334, pp.293-297 (1992).
6. Toninelli, G., "Sodium Percarbonate as Bleaching Agent in Detergent powder", Tenside Detergents 15 (5), 252-258 (1978).
7. Colodette, J.L., Rothenberg, S. et Dence, C.W., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemichemical Pulps. Part II :Hydrogen Peroxide Stability in the Presence of Sodium Silicate." Journal of Pulp and Paper Science, 15 (2), J45-J51 (1989).
8. Colodette, J.L., Rothenberg, S. et Dence, C.W., "Factors Affecting Hydrogen Peroxide Stability in the Brightening of Mechanical and Chemichemical Pulps. Part III :Hydrogen Peroxide Stability in the presence of Magnesium and Combinations of stabilizers." Journal of Pulp and Paper Science, 15 (1), J3-J10 (1989).
9. Kuczynski, K. et al., "DTPMPA : Polyamino Polyphosphonic Acid and its Use in Paper Processes – Part 1: The Chemistry of Pulp Bleaching with DTPMPA and its Impact on Fines Retention.", Tappi J., 71 (6), 171-174 (1988).
10. Kuczynski, K. et al., "DTPMPA : Polyamino Polyphosphonic Acid and its Use in Paper Processes – Part 2: Paper Production From Silicate-free Pulp Bleached with DTPMPA as a Stabiliser.", Tappi J., 71 (8), 142-146 (1988).
11. Katz, S., Beatson, R.P., Scallan, A.M., "The Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps." Svensk Papperstidning, 89 (6), R48-R53 (1984).

12. Schmidt, S. R., Launsby, R. G., "Understanding Industrial Designed Experiments", 3<sup>ème</sup> éd., Air Academy Press, Colorado Spring, USA, pp. 3.24-3.33 (1994).